

Universität Stuttgart



Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt

Anpassung eines Teststandes zur Bestimmung der Gaspermeabilitäten und Diffusionskoeffizienten von Brennstoffzellen-Komponenten

Modification of a test bench for the permeability and diffusivity of gases in fuel cell components

Betreuer

Dr. Indro Biswas

Prüfer

Prof. Dr. rer. nat. K. Andreas
Friedrich

Anschrift

Deutsches Zentrum für Luft-
und Raumfahrt (DLR)

Institut für Technische

Thermodynamik

Elektrochemische Energietechnik

Pfaffenwaldring 38-40

70569 Stuttgart

Oliver Sebastian Fitz

30. April 2015

Studiengang Umweltschutztechnik

Universität Stuttgart

Bachelorarbeit

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Anpassung eines Teststandes zur Bestimmung der Gaspermeabilitäten und Diffusionskoeffizienten von Brennstoffzellen-Komponenten“

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Des Weiteren ist diese Arbeit weder vollständig noch in wesentlichen Teilen Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahrens gewesen; sie wurde weder vollständig noch in Teilen bereits veröffentlicht und sie stimmt mit dem elektronischen Exemplar überein.

Ort, Datum

Unterschrift

Inhalt

Abbildungsverzeichnis	5
Tabellenverzeichnis	7
Symbolverzeichnis	8
Glossar	9
Zusammenfassung	10
Abstract	11
1 Einleitung.....	12
1.1 Aufgabenstellung	12
1.2 Hintergrund und Motivation	13
2 Theoretische Grundlagen.....	16
2.1 Brennstoffzellen allgemein	16
2.2 Gasfluss in PEFC-Brennstoffzellen	19
2.2.1 Aufbau und Funktion der Membran-Elektroden-Einheit	19
2.2.2 Permeabilität der Gasdiffusionsschicht	23
2.2.3 Diffusion in der Gasdiffusionsschicht	25
2.3 Teststand	29
3 Aufbau und Anpassung des Experiments	33
3.1 Allgemeine Erklärungen	33
3.2 Vorbereitung der Gasdiffusionsschicht.....	35
3.3 Vorbereitung der Versuchszelle	40
3.4 Nachweis Gasflüsse mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren.....	43
3.5 Anpassung des Teststandes	47
4 Bestimmung der Permeabilitäten und Diffusionskoeffizienten von Gasdiffusions-Materialien	49
4.1 Messung Permeabilitäten.....	50
4.2 Messung Diffusionskoeffizienten.....	53
4.3 Fehlerberechnung allgemein.....	57

5	Ergebnisse und Diskussion	59
5.1	Anpassung Teststand	59
5.2	Messung der Permeabilitäten	61
5.3	Messung der Diffusionskoeffizienten.....	66
6	Schlussbemerkung	72
7	Literaturverzeichnis	73
	Anhang	76
a)	Entwurf Adapter für WLD	76
b)	Ansprechverhalten WLD	78
c)	Kalibrierung der WLDs	80
d)	Permeabilitätsmessung GDL (mit und ohne MPL)	82
e)	Diffusionsmessungen GDL (mit MPL)	84

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Schematische Darstellung eines Wasserstoffkreislaufes)	13
Abb. 2: Zellreaktionen verschiedener Brennstoffzellentypen	18
Abb. 3: Aufbau der MEA einer PEFC	19
Abb. 4: SEM-Bilder von Gas-Diffusionsschicht (GDL), Mikroporöser Schicht (MPL) und Katalysatorschicht (CL), 3x3 mm. Zunehmende Feinporigkeit erkennbar.	21
Abb. 5: Darstellung des linearen Konzentrationsgradienten zwischen Flow Channel und Membran (hier für Wasserstoff)	26
Abb. 6: Aufbau für externe Spannungsmessung	30
Abb. 7: Gesamtansicht des Teststandes (ohne externe Spannungsmessung)	31
Abb. 8: Fließbild des Teststandes 121 (Quelle: DLR) für Versuche mit Brennstoffzellenstacks	32
Abb. 9: Schematischer Versuchsaufbau für Permeabilitätsmessungen	33
Abb. 10: Schematischer Versuchsaufbau für Diffusionsmessungen	34
Abb. 11: GDL nach Auftragen des Silikons mit Spritze, Tunken und Verstreichen	35
Abb. 12: Sichtbare Beschädigung der GDL an den Dichtungs-Rändern durch Verschraubung - Risse zum Teil bis in die Messfläche hinein	35
Abb. 13: Testversuche mit XIAMETER RTV-3110. Gute Imprägnierung und Verarbeitungseigenschaften	36
Abb. 14: Teststand zur Messung der Dichtigkeit	36
Abb. 15: Beschädigung der GDL durch zu hohe Differenzdrücke	37
Abb. 16: Testmessungen zur Festlegung der idealen Gas-Durchflussfläche am Dichtigkeits-Messstand	39
Abb. 17: Präparierte GDL mit Silikon-Dichtmittel und Klebefolie	39
Abb. 18: Ansicht des Flow Fields	40
Abb. 19: Druckverlauf der Dichtigkeitsmessung mit der Versuchszelle bei 2 bar	41
Abb. 20: Versuchszelle mit Heizpad	42
Abb. 21: Rosemount 3051 C	43
Abb. 22: Aufbau des Sensors und Verschaltung der Referenz- und Mess-Widerstände	43
Abb. 23: Provisorischer Adapter	44
Abb. 24: Nahaufnahme des Adapters mit Sensorkopf	45
Abb. 25: Zeichnung des Adapters (Fa. Novotek) mit Bemaßung sowie fertiger Adapter mit WLD	45
Abb. 26: Steuerelektronik für WLDs	47

Abb. 27: Schematischer Aufbau der Versuchszelle mit Verschluss zweier Gas-Anschlüsse	50
Abb. 28: Schematischer Aufbau mit parallelem Gasfluss	53
Abb. 29: Kalibrierungskurven für Wasserstoff und Sauerstoff	54
Abb. 30: Grafische Auswertung der Permeabilitäten K von SGL 24 BC, #25 und #26	62
Abb. 31: Grafische Auswertung der Permeabilitäten K von SGL 24 BA und 28 BC	63
Abb. 32: Exemplarisches Beispiel für hohe Fehlerwerte bei niedrigen Differenzdrücken (hier: SGL 24 BA)	65
Abb. 33: Kalibrierungskurven für Wasserstoff- und Sauerstoffnachweis mit Kalibrierungsgleichung	66
Abb. 34: Langzeitmessung mit Wasserstoff (SGL #25)	67
Abb. 35: erster Entwurf für Fa. Novotek Hochvakuumtechnik	76
Abb. 36: erste CAD-Zeichnung von Hr. Ulmer, Fa. Novotek Hochvakuumtechnik ...	76
Abb. 37: zweite CAD-Zeichnung von Hr. Ulmer, Fa. Novotek Hochvakuumtechnik	77
Abb. 38: Endversion des Adapters	77
Abb. 39: Grafische Auswertung Messergebnisse Ansprechverhalten WLDs provisorischer Adapter + Alukreuz (Luft+Stickstoff).....	78
Abb. 40: Grafische Auswertung Messergebnisse Ansprechverhalten WLDs mit Novotek®-Adapter (Luft+Stickstoff)	79
Abb. 41: Erstellung Kalibrierungskurve für Wasserstoff als Polynom 2. Grades.....	80
Abb. 42: Erstellung Kalibrierungskurve für Sauerstoff als Polynom 2. Grades	81
Abb. 43: Messergebnisse Permeabilitätsmessungen für T=25°C.....	82
Abb. 44: Messergebnisse Permeabilitätsmessungen für T=80°C.....	83
Abb. 45: Messergebnisse Diffusionsmessungen für Sauerstoff.....	84
Abb. 46: Messergebnisse Diffusionsmessungen für Wasserstoff	84

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Übersicht über Brennstoffzellen-Typen	17
Tab. 2: Berechnungswerte für dynamische Viskositäten der relevanten Gase.....	25
Tab. 3: Übersicht technischer Daten zu relevanten Komponenten.....	29
Tab. 4: Übersicht über die untersuchten Gasdiffusions-Materialien „Sigracet® Gas Diffusion Media“ von SGL Group - THE CARBON COMPANY....	49
Tab. 5: Zusammenfassung der systematischen Fehlerwerte	58
Tab. 6: Werte für die Viskositäten bei T= 20°C, 25°C und 80°C.....	61
Tab. 7: Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen bei T=25°C mit Fehlerangabe ...	61
Tab. 8: Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen bei T=80°C mit Fehlerangabe (Auswahl Messergebnis mit kleinstem Fehlerwert).....	62
Tab. 9: Verhältnisse der Permeabilitäten von Wasserstoff zu Sauerstoff.....	63
Tab. 10: Übersicht über Fehlerwerte für die einzelnen Variablen bei T=80°C.....	64
Tab. 11: Dichte der Messgase bei T=25°C und 80°C.....	67
Tab. 12: Übersicht der Messergebnisse für Diffusionskoeffizienten mit Fehlerangabe	68
Tab. 13: Ergebnisse der Messungen von CHAN, C.	69
Tab. 14: Übersicht über Fehlerwerte der Variablen des Diffusionskoeffizienten.....	70
Tab. 15: Messergebnisse Ansprechverhalten WLDs mit provisorischem Adapter + Alukreuz (Luft+Stickstoff)	78
Tab. 16: Messungen Ansprechverhalten WLDs mit Novotek®-Adapter (Luft+Stickstoff)	79
Tab. 17: Messergebnisse Kalibrierung WLDs mit Wasserstoff (je Konzentrationsschritt 10 Messungen je eine Sekunde lang, Bildung Mittelwert und Berechnung der Standardabweichung)	80
Tab. 18: Messergebnisse Kalibrierung WLDs mit Sauerstoff (je Konzentrationsschritt 10 Messungen je eine Sekunde lang, Bildung Mittelwert und Berechnung der Standardabweichung)	81

Symbolverzeichnis

Formelzeichen

Symbol	Einheit	Bezeichnung
A	m ²	Fläche (senkrecht durchströmt)
c	mol/m ³	Stoffmengenkonzentration
D	m ² /s	Diffusionskoeffizient
g	m/s ²	Erdbeschleunigung
h	m	Höhe
J	mol/m ² *s	Diffusionsfluss
K	m ² /D	Permeabilität (1Darcy = 9,86923·10 ⁻¹³ ~ 10 ⁻¹² m ²)
k _f	1	Durchlässigkeitsbeiwert
L	m	Länge
p ₀	Pa	Umgebungsdruck
p _e , p _a	Pa	Eingangs- bzw. Ausgangsdruck
Q	m ³ /s	Fluss, Volumenstrom
R	J/mol*K	Gaskonstante
T	K	Temperatur
U	m	Umfang
v _f	m/s	Darcy-Geschwindigkeit
Z	1	Korrekturfaktor für reale Gase
ε	1	Porosität
η	Pa*s	dynamische Viskosität
ρ	kg/m ³	Dichte
σ		Fehlerwert für Berechnung der Fehlerfortpflanzung
τ	1	Tortuosität

Glossar

anisotrop:	anisotrop bedeutet richtungsabhängig
CL:	CL steht für Katalysatorschicht (engl. catalyst layer)
Flow Field:	Flow Field ist ein Kanalsystem zur Beschickung der MEA-Fläche mit Gas
GDL:	GDL steht für Gasdiffusionsschicht (engl. gas diffusion layer)
in-plane:	engl. für „in gleicher Ebene“ (vgl. through plane)
MEA:	MEA steht für Membran-Elektroden-Einheit (engl. membrane electrode assembly)
MFC:	MFC bedeutet Gasmengen-Messer (engl. mass flow controller)
MPL:	MPL bedeutet Mikroporöse Schicht (engl. microporous layer)
PEFC:	PEFC steht für Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (engl. Polymer Electrolyte Fuel Cell)
PEMFC:	siehe PEFC
through-plane:	engl. für „durch Ebene hindurch“ (vgl. in-plane)
WLD:	WLD steht für Wärmeleitfähigkeits-Detektor (engl. thermal conductivity detector)

Zusammenfassung

Im Zuge der Energiewende in Deutschland, der Europäischen Union und weltweit spielen erneuerbare Energien und deren Speicherung eine immer wichtigere Rolle. Eine Möglichkeit der Energiespeicherung bietet die Kombination aus Elektrolyse von Wasser, Wasserstoffspeicherung und Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEFC). Zur Verbesserung der Leistungsdichte und Langlebigkeit der PEFC wird beispielsweise am Wassermanagement in der PEFC geforscht. Das Wassermanagement hängt unter anderem von der Materialwahl der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) ab. Die genaue Kenntnis über die Eigenschaften der MEA-Komponenten, insbesondere der Gasdiffusionsschicht (GDL), ist dabei wichtig. Das EU-Projekt IMPALA will durch Modellierungen und Visualisierungen zum besseren Verständnis dieser Eigenschaften beitragen und so neue GDL-Materialien gezielt entwickeln. Im Rahmen dessen beschäftigt sich diese Bachelorarbeit mit der Anpassung eines Teststandes, um damit anschließend erforderliche Parameter wie Gaspermeabilität (bei 25°C und 80°C) und Diffusionskoeffizient (bei 80°C) von GDL mit den Messgasen Sauerstoff und Wasserstoff bestimmen zu können.

Die Anpassung bestand aus Präparation der GDL (Imprägnierung, Stabilisierung, Montage in die Versuchszelle), Vorbereitung der Versuchszelle (Herstellung eines Flow Field, Sicherstellung der Dichtigkeit, Beheizung), Nachweis von Differenzdrücken mit Differenzdruckmessern bei Messung der Permeabilitäten, Nachweis der Gasflüsse mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD) bei Messung der Diffusionskoeffizienten sowie Modifizierung des Teststandes mit zusätzlichen Komponenten (Massenflussregler, Spannungsmessung, Adapter für WLD).

Zum Nachweis der Funktionalität des Teststandes wurden anschließend Permeabilitäts- und Diffusionsmessungen durchgeführt. Die systematische Fehlererwartung von $\pm 50\%$ wurde zum Teil deutlich unterschritten und die Funktionalität konnte damit bestätigt werden. Die Permeabilität von GDL mit mikroporöser Schicht (MPL) lag bei Größenordnungen von 10^{-2} bis 10^{-1} Darcy, von GDL ohne MPL bei 10^1 Darcy. Die Permeabilitäten für Wasserstoff waren um etwa den Faktor 1,5 bis 4 höher als für Sauerstoff. Die größten Fehlerquellen stellten die Differenzdruckmessung sowie die Berechnung der GDL-Durchflussfläche dar. Die effektiven Diffusionskoeffizienten lagen bei Größenordnungen von 10^{-8} bis 10^{-6} m²/s. Für Wasserstoff waren sie um etwa den Faktor 2-8 höher als für Sauerstoff. Größte Fehlerquellen waren hier die Berechnung der Diffusionsfläche sowie die Kalibrierung der WLD. Durch gezielte Verbesserungen an den Fehlerquellen kann die Genauigkeit weiter erhöht und systematische Fehlerwerte von unter $\pm 10\%$ erwartet werden.

Abstract

In the course of the energy transition that is occurring in Germany, the European Union and worldwide, the generation and storage of renewable energies play a growingly decisive role. One possible alternative of energy storage is the combination of water electrolysis, hydrogen storage and polymer electrolyte fuel cells (PEFC). To enhance power density and durability, research efforts are being put onto the water management improvement of a fuel cell. Among other variables, water management is related to the choice of materials of the membrane electrode assembly (MEA), mainly gas diffusion layers (GDL). The EU-project "IMPALA" aims to contribute to a better understanding of GDL characteristics by developing new modelling and visualization techniques, and to design new GDL materials using the obtained scientific insight. In this context, the present Bachelor Thesis was aimed towards the improvement of a test bench and subsequent testing of different GDL materials, wherein parameters including permeability (at 25°C and 80°C) and diffusivity (at 80°C) of hydrogen and oxygen, were measured.

The modification of the test bench consisted in the preparation of the GDL (impregnation, stabilization, mounting in test cell), preparation of the test cell (construction of flow field, construction of a gastight and mechanically stable cell, and heating), measurement of differential pressure with differential pressure transmitters (for gas permeability measurement), detection of gas flow with thermal conductivity detectors (for diffusivity measurement) and modification of the test bench with additional required components (mass flow controllers, voltage monitoring, adapter for thermal conductivity detector).

In order to demonstrate the functionality of the test bench, several permeability and diffusivity measurements were performed. Most of the measured values were found to lie below the expected systematic measuring errors of $\pm 50\%$, which gave evidence of the functionality of the test bench. The gas permeability in a GDL covered with a micro-porous layer (MPL) was found in the orders of 10^{-2} to 10^{-1} Darcy, while permeability in a GDL without MPL was found in the order of 10^1 Darcy. The permeability of hydrogen was 1.5 to 4 times higher compared to oxygen. The largest sources of error in the gas permeability measurements were the differential pressure transmitters and the flow area measurement of the GDL. The effective diffusivity coefficient was calculated to lie in the order of 10^{-8} to 10^{-6} m²/s. For hydrogen, it was higher than for oxygen by a factor of 2-8. In this case, sources of error were the measurement of the diffusion area on the GDL as well as the calibration of the thermal conductivity detector. By improving these sources of errors, the accuracy of the measurements may be increased and therefore the systematic errors may be lowered to values below $\pm 10\%$.

1 Einleitung

1.1 Aufgabenstellung

Inhalt der Bachelorarbeit ist die Anpassung eines Teststandes zur Bestimmung Gaspermeabilitäten und Diffusionskoeffizienten von Brennstoffzellen-Komponenten.

Die Arbeit gliedert sich in zwei wesentliche Teile auf: Der erste Teil beinhaltet die Anpassung eines vorhandenen Teststandes durch Ergänzung mit zusätzlichen Komponenten. Dazu gehören Wärmeleitfähigkeits-Detektoren (WLD), Spannungsmessgeräte, Mass-Flow-Controller (MFC) sowie eine beheizbare Versuchszelle mit Dichtungskonzept für modifizierte Gasdiffusions-Materialien (GDL) und entsprechender Verrohrung. Im zweiten Teil wird die Funktionalität des Versuchsaufbaus unter Beweis gestellt, dabei werden Gaspermeabilitäts- und Gasdiffusions-Messungen bei trockenen Bedingungen und in einer Versuchszelle mit den Gasen Sauerstoff (O_2), Wasserstoff (H_2) und Stickstoff (N_2) durchgeführt. Da nur die Gasdiffusionsschicht der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) betrachtet wird, findet keine elektrochemische Reaktion in der Versuchszelle statt.

Für die zu bestimmenden Materialien wird hier eine Fehlerbehaftung der Messergebnisse von 50% erwartet, bedingt durch systematische Fehlerquellen. Ergebnis der Bachelorarbeit soll sein, die Funktionalität des Versuchsprinzips unter Beweis zu stellen.

Ziel der Arbeit ist es, zukünftig mit diesem Teststand die Permeabilitäts- und Diffusionskoeffizienten verschiedener GDL bestimmen zu können, um mit diesen gewonnenen Parametern Simulationen und Modellierungen von Brennstoffzellen durchzuführen.

1.2 Hintergrund und Motivation

Die Reaktorkatastrophe in Fukushima, Japan, Anfang Juni 2011, stellt einen Wendepunkt in der Energiepolitik sowohl Deutschlands als auch der EU dar. Im darauffolgenden Juli beispielsweise beschloss die damalige schwarz-gelbe Bundesregierung den etappenweisen Ausstieg aus der Atomenergie verbunden mit dem gleichzeitigen Umstieg auf erneuerbare Energien bis 2022. Der Begriff „Energiewende“ wurde in Deutschland geprägt und ist mittlerweile international im Sprachgebrauch etabliert¹.

Auch die EU hat Zielvorgaben und Rahmenbedingungen für die Umsetzung der Energiewende in Europa gesetzt, wie zum Beispiel die Reduzierung der Treibhausgase um mindestens 20%, die Steigerung der Energieeffizienz um 20% sowie ein Anteil von erneuerbaren Energien von 20% am Gesamtenergieverbrauch, jeweils bis 2020 (ausgehend vom Stand 1990)². Zahlreiche EU-Projekte wurden initiiert, um diese Vorgaben zu erreichen.

Erneuerbare Energien spielen dabei eine Schlüsselrolle. Ein Grundproblem ist jedoch deren Wetterabhängigkeit und die damit verbundene Fluktuation der Energieausbeute. Speichertechnologien haben sich durch ihre Pufferwirkung als entscheidender Faktor zur Problemlösung erwiesen.

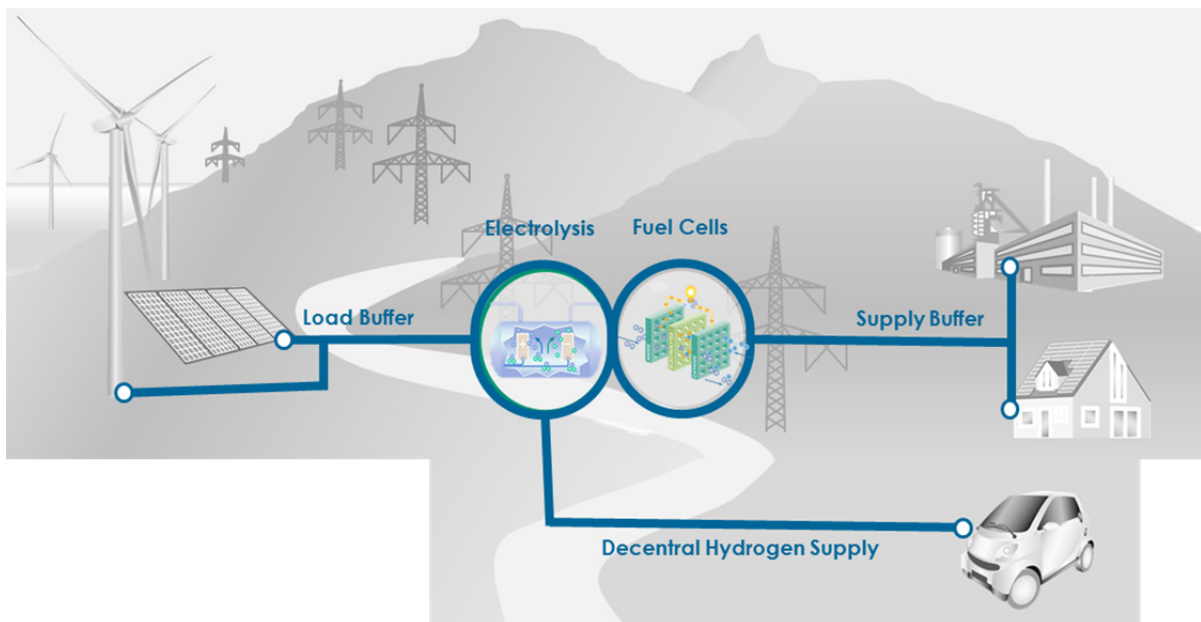


Abb. 1: Schematische Darstellung eines Wasserstoffkreislaufes (Quelle: nach DLR TT)

Eine Möglichkeit der stationären und mobilen (dezentralen) Energiespeicherung bietet die Elektrolyse im Zusammenspiel mit, in diesem Fall, Polymerelektrolyt-

¹ (Friedrich, 2012)

² (Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, 2012 S. 6, 45)

Brennstoffzellen (PEFC). Überschüssiger Strom, z.B. aus Windkraft oder Photovoltaik, kann zur Elektrolyse genutzt werden und der entstandene Wasserstoff gespeichert werden. Wird wiederum Strom benötigt, kann dieser durch die Brennstoffzelle gewonnen werden.

Bei diesem Wasserstoffkreislauf spielt der Gesamtwirkungsgrad eine große Rolle. Stand der Technik für Brennstoffzellen ist momentan ein Wirkungsgrad von um die 50-68%³, bei der Elektrolyse um die 65%. Der Gesamtwirkungsgrad beträgt demnach zwischen 32,5-44,2%. Das heißt, dass bei aktuellem Stand der Technik nur rund ein Drittel der eingesetzten elektrischen Energie am Ende des Wasserstoffkreislaufes übrig bleibt.

Die Verbesserung des Gesamtwirkungsgrades spielt daher bei der Akzeptanz der Technologie eine entscheidende Rolle. Ein Faktor, der den Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle beeinflusst, ist beispielsweise die Verbesserung des Wassermanagements. Das bei der Reaktion von Sauerstoff und Wasserstoff entstehende Wasser in einer Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (PEMFC) muss zum einen schnell abtransportiert werden, um eine Flutung der Membran zu verhindern, zum anderen darf die Zelle aber nicht trocken laufen (siehe 2.1)

An diesem Punkt setzt das EU-Projekt IMPALA⁴ an. Ziel des Projektes ist die Erhöhung der Leistungsdichte und Langlebigkeit von Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen (PEMFC) für automobiler Anwendungen durch verbesserte und neu entwickelte homogene sowie nicht-homogene Gas-Diffusionsschichten (GDL). Dieses Ziel soll erreicht werden durch Visualisierung des Wassermanagements mit Hilfe von neuartigen ex-situ- und in-situ-Methoden in operierenden Brennstoffzellen sowie Modellierungen, die zum besseren Verständnis des Zusammenhangs von GDL-Eigenschaften und Leistungsdichte beitragen sollen. Durch die neuen Erkenntnisse sollen nicht-homogene GDLs hergestellt werden können, deren lokale Eigenschaften perfekt auf die realen, fluktuierenden Betriebsbedingungen einer Brennstoffzellen-Membran angepasst sind.

Die Bachelorarbeit soll hierfür notwendige experimentelle Untersuchungen an der Gas-Diffusionsschicht (GDL) mit Mikroporöser Schicht (MPL) vornehmen. Es sollen Permeabilitäten und Diffusionsverhalten untersucht werden, bei 80°C Temperatur (Betriebstemperatur einer PEMFC). Für diese Messungen muss als Grundvoraussetzung ein bereits vorhandener Teststand modifiziert werden und

³ (Kurzweil, 2013 S. 79)

⁴ (Pauchet, 2015, Projektbeschreibung des EU-Projektes IMPALA - Improve Pemfc with Advanced water management and gas diffusion Layers for Automotive application)

anschließend die Funktionalität des Versuchsaufbaus unter Beweis gestellt werden. Die gewonnenen Parameter können dann in Modellierungen von Brennstoffzellen einfließen und somit zum Verständnis von GDL-Eigenschaften in Verbindung mit dem Wassermanagement und dessen Auswirkung auf die Leistungsdichte einer Brennstoffzelle beitragen.

Auf dem Markt sind Gas-Permeometer erhältlich, die Permeabilitäten verschiedener Proben messen können. Jedoch sind diese entweder nicht für alle hier relevanten Gase ausgelegt, messen nur im niedrigen Darcy-Bereich und bei dementsprechend höheren Drücken (sehr geringe Permeabilitäten) oder die Anschaffungskosten sind hoch. Außerdem soll das Ziel dieser Bachelorarbeit sein, einen Teststand zu konfigurieren, der bei geringem Zeitaufwand gleichzeitig Permeabilitäten und Diffusionskonstanten von porösen Medien möglichst genau messen kann.

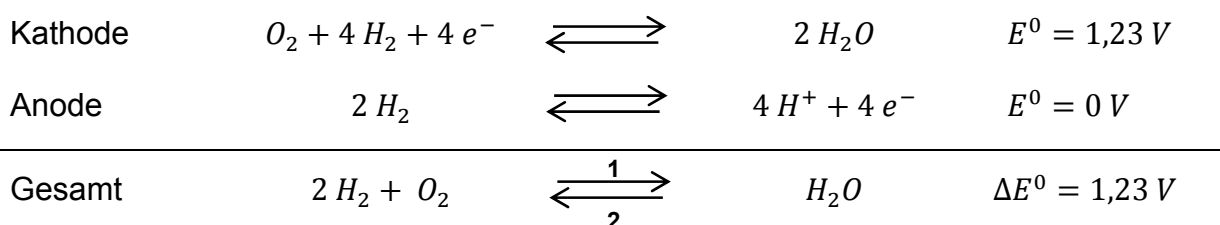
2 Theoretische Grundlagen

2.1 Brennstoffzellen allgemein

Wenngleich die Brennstoffzelle erst in der letzten Zeit an allgemeiner Bekanntheit gewinnt – zum Beispiel durch die Einführung des ersten Brennstoffzellen-Serienfahrzeuges Toyota Mirai im Jahre 2014⁵ – wurde sie schon Ende des 19. Jahrhunderts im gleichen Zeitraum wie Elektromotor, Dynamo, Gasturbine oder Verbrennungsmotor entwickelt. Das Prinzip entdeckten um 1840 die Forscher SCHÖNBEIN und GROVE. Schon in den 1960er Jahren beispielsweise in der Raumfahrt und ab den 1990er Jahren in der Automobilindustrie wurde die Brennstoffzellentechnik eingesetzt⁶.

Das Prinzip der PEM-Brennstoffzelle (relevante Technologie in der Bachelorarbeit und hier exemplarisch erläutert) beruht auf der sogenannten „Knallgas-Reaktion“, die vielen noch von Versuchen aus der Schulchemie bekannt ist: Zwei Teile Wasserstoff und ein Teil Sauerstoff werden in einem Luftballon gemischt und anschließend entzündet. Die Reaktion zeigt sich in einem lauten Knall und einem Feuerball. Diese Energie, die bei der Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser frei wird, wird auch in der Brennstoffzelle genutzt – jedoch nicht bei einem lauten Knall und starker Hitzeentwicklung, sondern kontrolliert, still und bei niedriger Temperatur.

Eine Brennstoffzelle besteht aus zwei Elektroden, die elektrisch durch einen flüssigen oder festen Elektrolyten verbunden sind. Die chemischen Vorgänge in einer Brennstoffzelle werden oftmals als „kalte Verbrennung“ bezeichnet. Eine Verbrennung findet dahingehend statt, dass in allen Brennstoffzellentypen ein Brennstoff, hier Wasserstoff (H_2), durch Oxidation mit (Luft-) Sauerstoff (O_2) zu Wasser (H_2O) und ggf. anderen Verbrennungsprodukten reagiert⁶. Diese Reaktion findet in der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEFC) statt, die im Rahmen dieser Bachelorarbeit thematisch behandelt wird.



Die Hinreaktion findet in der Brennstoffzelle statt, die Rückreaktion bei der Elektrolyse. Während die Ionen durch den Elektrolyten von Elektrode zu Elektrode

⁵ (Toyota Motor Sales, 2015)

⁶ (Kurzweil, 2013 S. 2, 3, 4)

wandern, fließen die Elektronen durch die elektrische Verbindung von Anode zu Kathode und stellen die nutzbare elektrische Energie zur Verfügung⁷.

Die Differenz der Standardpotentiale E^0 gibt die Leerlaufspannung der Brennstoffzellen bei Standardbedingungen (25°C, 101325 Pa) wieder:

$$\Delta E^0 = E_{Kathode}^0 - E_{Anode}^0 = 1,23 \text{ V} - 0 \text{ V} = 1,23 \text{ V}$$

Um höhere Spannungen zu erreichen, werden einzelne Brennstoffzellen in Reihenschaltung zu sogenannten „Stacks“ verbunden⁶.

Als Brennstoff eignen sich neben Wasserstoff weitere Reduktionsmittel wie verschiedene Kohlenwasserstoffe (Methan, Ethan) oder auch im Erdgas enthaltenes Kohlenmonoxid (CO). Verschiedene Brennstoffzellentypen haben sich etabliert, die sich in Arbeitstemperatur (Nieder-, Mittel- und Hochtemperatur) und verwendetem Elektrolyten unterscheiden:

Tab. 1: Übersicht über Brennstoffzellen-Typen (nach Kurzweil, 2013 S. 5)

Kürzel	Bezeichnung	Temperaturbereich
AFC	Alkalische Brennstoffzelle (engl. <i>Alkaline Fuel Cell</i>)	Niedertemperatur-Brennstoffzelle
DMFC	Direktmethanol-Brennstoffzelle (engl. <i>Direct Methanol Fuel Cell</i>)	
PEFC (auch PEMFC)	Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle oder Brennstoffzelle mit Protonenaustauschermembran (engl. <i>Polymer Electrolyte Fuel Cell</i> oder <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>)	
PAFC	Phosphorsaure Brennstoffzelle (engl. <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>)	Mitteltemperatur-Brennstoffzelle
MCFC	Carbonatschmelzen-Brennstoffzelle (engl. <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>)	Hochtemperatur-Brennstoffzelle
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle (engl. <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>)	

⁷ (O'Hayre, et al., 2009 S. 15)

Als Reaktionsprodukt fällt bei allen oben genannten Brennstoffzellen-Typen Wasser an. Das Entfernen des Wassers aus der Brennstoffzelle ist, wie bereits in 0 beschrieben, ein entscheidender Faktor für den Wirkungsgrad (Stichwort „Wassermanagement“).

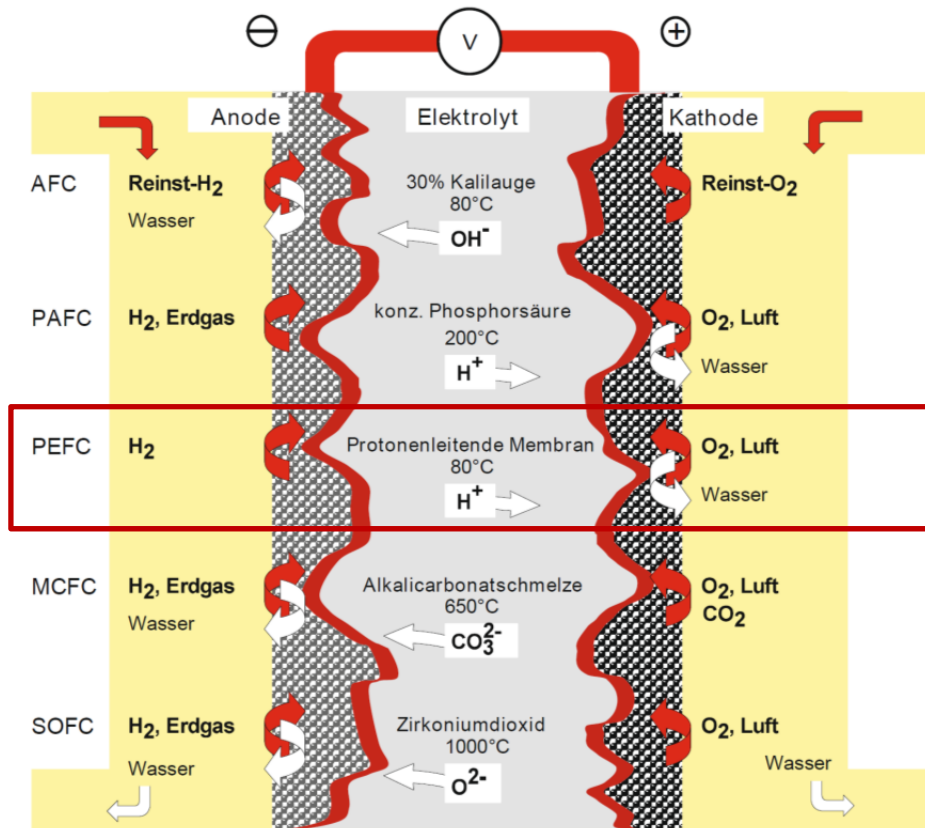


Abb. 2: Zellreaktionen verschiedener Brennstoffzellentypen (Kurzweil, 2013 S. 6)

In dieser Bachelorarbeit wird speziell auf die Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (PEFC) eingegangen. Sie gehört wohl zum bekanntesten und am weitesten verbreiteten Brennstoffzellentyp und findet im mobilen wie stationären Bereich Anwendung: Kraftfahrzeuge, Raumfahrt, Blockheizkraftwerke, portable Stromversorgung. Verbunden mit der Wasserstoffelektrolyse kann sie Energie (dezentral) speichern und abrufen. Sie arbeitet im Niedertemperaturbereich von 80°C (60-120°C), der Elektrolyt ist eine protonenleitende Membran (z.B. Nafion®: sulfoniertes Polytetrafluorethylen PTFE – Polymer⁸). Die Elektroden bestehen aus Kohlefasermaterialien mit Platin als Katalysator. Ihr Wirkungsgrad beträgt zwischen 50-68%⁹. Die PEFC hat die höchste Leistungsdichte aller Brennstoffzelle-Typen (300-1000 mW/cm²)¹⁰.

⁸ (DuPont, 2009)

⁹ (Kurzweil, 2013 S. 77- 79)

¹⁰ (O'Hayre, et al., 2009 S. 264)

2.2 Gasfluss in PEFC-Brennstoffzellen

2.2.1 Aufbau und Funktion der Membran-Elektroden-Einheit

Die Membran-Elektroden-Einheit (MEA) ist das Herzstück einer PEM-Brennstoffzelle. Die Vorgänge wie Gasfluss und Reaktionen in der MEA sind ein komplexes Phänomen, ein Zusammenspiel aus Ladungsträgerhopping, Wasserkondensation, Diffusion, Wärmeleitung und nicht zuletzt katalytischer Aktivierung. Sie sind nach wie vor Gegenstand grundsätzlicher Forschung. Das genaue Verständnis kann zur Optimierung von Brennstoffzellen eingesetzt werden: Materialeinsparung beispielsweise beim Katalysatormaterial (Platin) und damit verbundene Kosteneinsparungen, Wirkungsgradsteigerungen, Steigerung der Leistungsdichte usw.

Die **MEA**¹¹ besteht aus der ionendurchlässigen Polymermembran, welche sandwichartig umgeben ist von Katalysatorschicht (CL), mikroporöser Schicht (MPL) und Gasdiffusionsschicht (GDL) (siehe Abb. 3). Daran schließt sich jeweils beidseitig das Flow Field (Kanalsystem zur Beschickung der MEA-Fläche) an, welches zum einen zur mechanischen Stabilisierung dient, sowie zum anderen die Gaszuführung sicherstellt. Die Dicke der MEA beträgt maximal 1 mm.

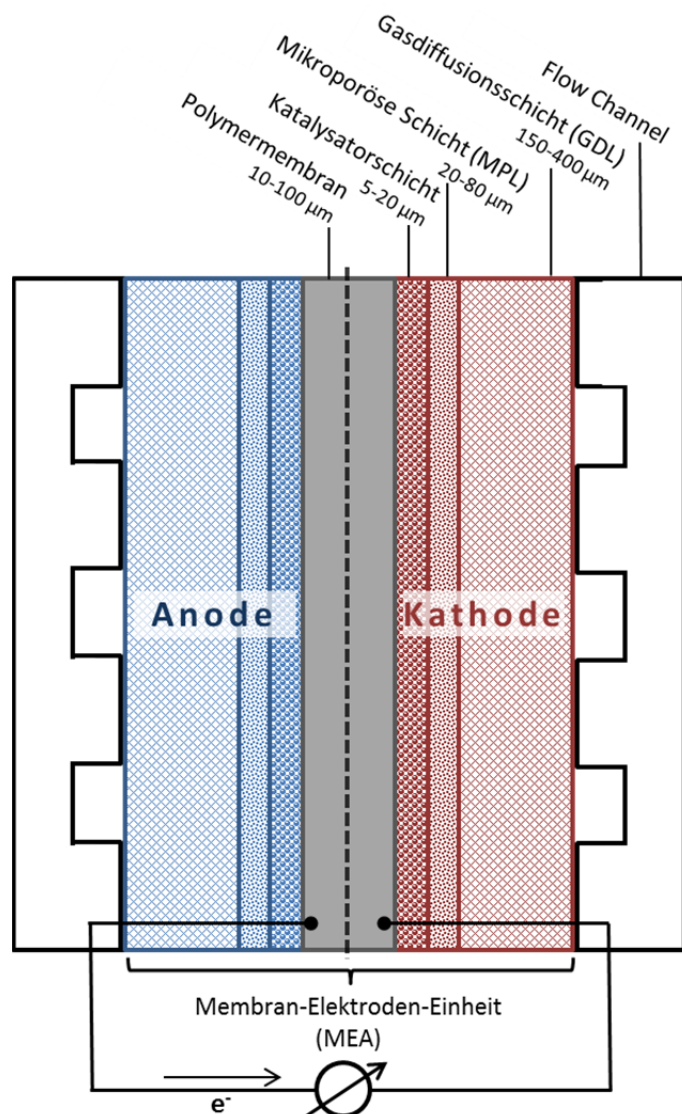


Abb. 3: Aufbau der MEA einer PEFC (nach O'Hayre, et al., 2009 S. 516)

¹¹ (O'Hayre, et al., 2009 S. 98, 295; Wang, et al., 2012 S. 516)

Die **GDL** ist ein wichtiger Bestandteil beim Thema elektrischer und thermischer Leitfähigkeit, mechanischer Stabilisierung sowie Wasser- und Gastransport.

Ihre Dicke reicht von 100 bis 400 μm . Sie besteht aus elektronisch leitfähigem, hydrophobem und porösem Kohlefasermaterial (gewebt oder gepresst – im Rahmen dieser Bachelorarbeit werden gepresste GDLs untersucht); die Porosität beträgt typischerweise >70%. Außerdem dient sie als Distanzhalter zwischen Flow Field und Katalysatorschicht mit Membran, welche sie gleichzeitig mechanisch verstärkt und schützt. Wichtigste Aufgaben sind die Gasdiffusion der Reaktanten hin zur Katalysatorschicht und anisotrope Elektronenbewegung zwischen Elektroden und Flow Field (bei

möglichst geringem Spannungsverlust), wo der Strom gesammelt wird. Eine weitere Funktion liegt in der Wärmeableitung der Reaktionswärme, die bei der chemischen Reaktion in den Elektroden entsteht. Eine zentrale Rolle spielt sie beim Abtransport des Produktwassers in der Zelle (\rightarrow Wassermanagement): Es muss eine Balance gefunden werden zwischen möglichst feucht (Betriebspunkt der Zelle nahe dem Kondensationspunkt – z.B. gute Protonenleitfähigkeit), und möglichst trocken (z.B. guter Gastransport). Eine Wasserflutung der Membran muss verhindert werden, da diese Gastransport behindern und Leistung drastisch vermindern würde. Tiefergehendes Verständnis des Kapillarverhaltens ist hierbei notwendig. Da das Thema Wassermanagement nicht Bestandteil der Versuche im Rahmen dieser Bachelorarbeit ist, wird hierbei auf weiterführende Literatur verwiesen¹².

Die **MPL** besteht aus Graphitpaste und einem Polymer-Bindermaterial, meist PTFE-Partikeln; sie wird auf die GDL aufgetragen und gesintert bzw. hitzebehandelt. Sie ist etwa 20 bis 80 μm dick und besitzt kleinere Poren als die GDL (<500 nm). Die Auftragung einer MPL wirkt als Schnittstelle und stellt einen Übergang zwischen der

Wassermanagement. Wasser hat Vor- und Nachteile in der Brennstoffzelle. Bei der Reaktion von Sauerstoff und Wasserstoff entsteht Wasser. Außerdem werden die Reaktionsgase befeuchtet der Brennstoffzelle zugeführt. Eine Balance ist notwendig zwischen trockener Zelle (gute elektrische Leitfähigkeit, niedriger ohmscher Widerstand, guter Gasfluss) und feuchter Zelle (gute Protonenleitfähigkeit, Wärmetransport, Wasserabtransport durch Kapillare).

GDL: idealerweise trocken, freie Poren, hohe Diffusionsfähigkeit \rightarrow Wasser führt zu Tropfenkondensation, überschüssigem Wasser, kompletter Flutung, blockierten Reaktionsmittelwegen

MPL: idealerweise feucht, hohe Protonen-Bewegungsfreiheit, hohe Stromdichte möglich \rightarrow Trockenheit führt zu Rissen, irreversiblen Zellausfall

¹² (Wang, et al., 2012; O'Hayre, et al., 2009)

grobporigen, rauen GDL (100-300 μm) sowie der feinporigen Katalysatorschicht (10-100 nm) her und wirkt damit mechanischem Stress entgegen. Die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle wird durch sie verbessert. Die Begründung ist unter anderem, dass sie die Kapillareigenschaften der Membran beeinflusst, der Feinverteilung der Gase dient und das Wassermanagement der Zelle verbessert (eine Durchfeuchtung der GDL führt zu Leistungsverlust der Zelle, MPL spielt dabei eine Rolle). Außerdem spielt sie eine Rolle bei der lateralen Leitfähigkeit für die CL und kann den elektrischen Widerstand zwischen GDL und Katalysatorschicht vermindern. Die MPL ist nicht immer Bestandteil der GDL. Ist eine MPL vorhanden, spricht man auch von einer sog. 7-Schicht-MEA oder ELAT (engl. Electrode Los-Alamos-Type)^{13, 16}.

Die **CL** ist Ort der eigentlichen chemischen Reaktion in der Brennstoffzelle und stellt damit die eigentliche Elektrode dar. Sie liegt zwischen Membran und GDL (ggf. mit MPL) und ist zwischen 5-20 μm dick. In den meisten PEMFC werden Platinpartikel (Pt, Partikelgröße <4 nm \rightarrow Oberflächenvergrößerung!) als Katalysatormaterial eingesetzt, vermischt mit Kohlenstoffpulver (~40 nm). Bei der Wahl der Dicke müssen Faktoren wie Einsparung an Materialkosten, hohe Verfügbarkeit des Platins für die chemische Reaktion, Reduktion des elektrischen Widerstands und nicht zuletzt die Machbarkeit bei der Herstellung beachtet werden. Die CL wird entweder auf die Membran oder auf die GDL aufgetragen. Drei verschiedene Spezies treffen auf ihrer Oberfläche zusammen: Gas, Elektronen und Protonen. Daher muss sie verschiedene Eigenschaften sicherstellen: elektrische Leitfähigkeit und Kontakt zu GDL für die Elektronenwanderung, Kontaktfläche zur Membran für die Protonenwanderung; Porosität für den Gasfluss und Wasserdurchlässigkeit zum Abtransport des Reaktionswassers.

Chemische und strukturelle Stabilität sowie geringe Degradation über die Lebensdauer der Brennstoffzelle spielen ebenfalls eine wichtige Rolle¹⁴

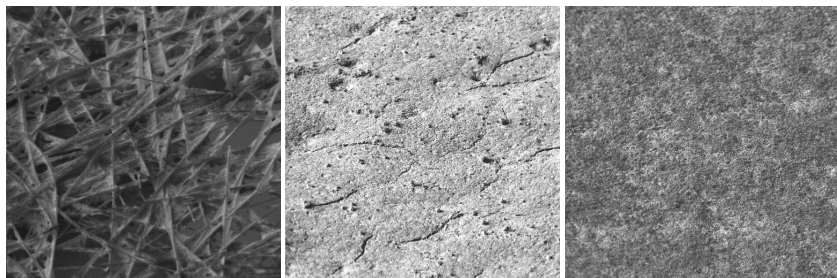


Abb. 4: SEM-Bilder von Gas-Diffusionsschicht (GDL), Mikroporöser Schicht (MPL) und Katalysatorschicht (CL), 3x3 mm. Zunehmende Feinporigkeit erkennbar. (Biswas, et al., 2013)

¹³ (vgl. Wang, et al., 2012 S. 525)

¹⁴ (vgl. Barbir, 2013 S. 92-97, 75-90; O'Hayre, et al., 2009 S. 288)

Die **Membran** besteht aus einem Polymer, das aus Ionomeren hergestellt wird. Am bekanntesten ist das Produkt Nafion® von *DuPont*, ein Polymer aus Bestandteilen von Polytetrafluorethylen (PTFE, Handelsname Teflon) und Sulfonsäure-Gruppen¹⁵. Ihre Dicke beträgt 10-100 µm. Hier gilt: je dünner, umso besser, um den elektrischen Widerstand möglichst klein zu halten. Sie trennt Anode und Kathode voneinander und muss verschiedene Eigenschaften aufweisen: Einerseits möglichst hohe Protonendurchlässigkeit (H^+), andererseits eine möglichst geringe Durchlässigkeit für die Reaktionsgase (O_2 und H_2) und Elektronen. Hierbei spielen die Sulfonsäuregruppen eine wichtige Rolle. Um die Protonenwanderung zu ermöglichen, braucht es eine Durchfeuchtung der Membran (→ Wassermanagement), welche unter anderem durch Befeuchtung der Reaktionsgase mit Wasser erreicht wird. Des Weiteren muss sie, um eine lange Lebensdauer der Brennstoffzelle zu gewährleisten, chemisch und mechanisch stabil sein, womit der Verringerung der Dicke Grenzen gesetzt sind. Hierbei spielt das PTFE-Gerüst eine wichtige Rolle.¹⁴

In der MEA findet der Transport von Gasen und Reaktionsprodukten statt. Hierbei spielen diffusive und konvektive Kräfte eine wichtige Rolle. Während Konvektion durch äußere Krafteinwirkung hervorgerufen (Druckdifferenzen) und durch die Permeabilität der Membran beeinflusst wird, entsteht Diffusion aufgrund von Konzentrationsgradienten.

Im Rahmen des EU-Projektes IMPALA und dieser Bachelorarbeit werden verschiedene GDL mit und ohne MPL auf ihre Permeabilitäts- und Diffusionsverhalten untersucht. Es handelt sich dabei nicht um gewebte, sondern gepresste Kohlefaserpapiere: Dabei werden Kohlefaser-Schnipsel auf ein dünnes, sprödes und leichtes Papier aufgepresst, unter Verwendung eines Harzes auf Kohlenstoffbasis. Dieses Kompositmaterial weist Dichten von etwa $0,45 \text{ g/cm}^3$ sowie Permeabilitäten im Bereich von 10-15 Darcy auf und ist zwischen 150-250 µm dick. Wird zusätzlich eine MPL aufgetragen, vermindert dies die Permeabilität auf Größenordnungen von 0,1-0,3 Darcy¹⁶ (Diffusionskoeffizienten liegen im Bereich $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$). Die Versuche am Teststand dienen der exakten Bestimmung der Permeabilitäten und Diffusionskoeffizienten. Die hierfür benötigten Formeln werden unter 2.2.2 und 2.2.3.

¹⁵ (DuPont, 2009)

¹⁶ (vgl. O'Hayre, et al., 2009 S. 296; S. 161-164)

2.2.2 Permeabilität der Gasdiffusionsschicht

Die Gas-Permeation ist grundsätzlich abhängig vom Druckgradienten. Dieser liefert die Kraft, die die Gasmoleküle durch die Poren des Mediums „drückt“. Eine wichtige Kennzahl zur Charakterisierung poröser Medien ist die Permeabilitätszahl K in through-plane-Richtung¹⁷.

Zur Berechnung der Permeabilitätszahl wendet man üblicherweise das Darcy-Gesetz an, dass aus der Strömungsmechanik der Fluide bekannt ist. Es besagt, dass der Durchfluss pro Zeiteinheit Q proportional ist zum hydraulischen Gradienten i ¹⁸:

$$\frac{Q}{A} = v_f = -k_f * i \quad (2.1)$$

Das Darcy-Gesetz kann auch auf Gase angewendet werden, jedoch muss hierbei die Kompressibilität berücksichtigt werden. Über das Gesetz der idealen Gase

$$pV = nRT = const \quad (2.2)$$

bzw. die angepasste reale Gasgleichung (Z ist Realgasfaktor)

$$pV = Z * nRT \quad (2.3)$$

kann man die Beziehung

$$\rho(p) = \rho_0 \frac{pT_0}{p_0Tz} \quad (2.4)$$

herleiten ($\rho = \frac{1}{v}$ mit $v = \frac{V}{m}$).

Mit den weiteren Formeln¹⁹

$$k_f = K * \frac{\rho_f}{\eta_f} * g \quad (2.5)$$

$$i = -grad h = -\rho g grad p \quad (2.6)$$

und der linearen Annahme für den Druckgradienten in der GDL vereinfachen sich die Gradienten zu

$$grad h = \frac{\Delta h}{L} \text{ und } grad p = \frac{\Delta p}{L}$$

¹⁷ (Mathias, et al., 2003)

¹⁸ (Freese, et al., 2009)

¹⁹ (Tanikawa, et al., 2006)

$$h = \frac{E_{\text{Druck}}}{mg} + \frac{E_{\text{pot}}}{mg} = \frac{pm}{\rho mg} + \frac{mgz}{mg} = \frac{p}{\rho g} (+z),$$

wobei h das hydraulische Potential ausdrückt. Da keine geodätische Höhe überwunden wird, entfällt z .

Da Gase kompressibel sind (s.o.), würde sich theoretisch der Volumenstrom Q vor und nach der GDL verändern, da der Druck unterschiedlich ist. Daher nimmt man den Volumenstrom beim mittleren Druck p_m :

$$p_m = \frac{p_E + p_A}{2} \quad (2.7)$$

Mit diesen Formeln ergibt sich für die Permeabilität von Gasen folgende Beziehung:

$$K = \frac{Q\eta L p_0}{A p_m (p_E - p_A)} = \frac{2Q\eta L p_0}{A (p_E^2 - p_A^2)} \quad (2.8)$$

Da der Fehler bei Vernachlässigung der Gas-Kompressibilität bei kleinen Druckunterschieden (hier $\Delta p < 100$ mbar) gering im Vergleich zu anderen Messfehlern ist, kann man obige Formel vereinfachen und die Permeabilitätsformel für Fluide übernehmen:

$$K = \frac{Q\eta L}{A (p_E - p_A)} = \frac{Q\eta L}{A \Delta p} \quad (2.9)$$

An der Formel kann man erkennen, dass es nun ausreicht, bei vorgegebenen Gas-Durchfluss Q und vorgegebener Gasdurchflussfläche A den Differenzdruck Δp vor und nach dem porösen Medium zu messen, um dann die Permeabilität K berechnen zu können.

Die Werte für die dynamischen Viskositäten der betrachteten Gase Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff lassen sich aus Tabellenwerken entnehmen. Die Anpassung an die Temperatur von 80°C lässt sich bei geringen Drücken über folgende Formel abschätzen²⁰:

$$\eta = \eta_{20^\circ\text{C}} \left(\frac{T [\text{K}]}{293,15\text{K}} \right)^{\frac{A}{T [\text{K}]} + B} \quad (2.10)$$

²⁰ (Weiß, 1986)

Werte für $\eta_{20^\circ\text{C}}$, A und B lassen sich aus einschlägigen Tabellenwerken entnehmen:

Tab. 2: Berechnungswerte für dynamische Viskositäten der relevanten Gase (nach Weiß, 1986)

Stoff	$\eta_{20^\circ\text{C}, 1\text{bar}}$ in μPa	A	B	$\eta_{80^\circ\text{C}, 1\text{bar}}$ in μPa
Luft	18,22	18,13	0,656	20,79
Sauerstoff O ₂	20,29	22,25	0,666	23,24
Stickstoff N ₂	17,48	16,6	0,651	19,91
Wasserstoff H ₂	8,77	13,34	0,648	9,96

Eine Berechnung der Reynoldszahl wird zeigen, dass die Strömungen bei geringen Geschwindigkeiten und damit geringer Reynoldszahl stattfinden. Turbulenz und die damit verbundenen Effekte, die sich auf die Permeabilität auswirken können, sind daher vernachlässigbar.

$$Re = \frac{\rho v d_h}{\eta} \quad \text{mit} \quad d_h = \frac{4A}{U} \quad (2.11)$$

2.2.3 Diffusion in der Gasdiffusionsschicht

Stofftransport durch Diffusion beruht auf der Brownschen Teilchenbewegung. Atome oder Moleküle wandern von Bereichen höherer Konzentration zu Bereichen niedrigerer Konzentration, bis ein Gleichgewicht hergestellt ist. Sie spielt sich bei Gasen im Bereich von Sekunden ab (cm/s).

Diffusionskoeffizienten D_{ij} von binären Gasgemischen sind eine Funktion von Temperatur, Druck und der Molekulargewichte der Stoffe. Verschiedene Modelle werden genutzt, um die Diffusion zu beschreiben. Bei niedrigen Drücken kann die Diffusion über folgende Gleichung abgeschätzt werden, basierend auf der Kinetischen Gastheorie²¹:

$$p * D_{ij} = a * \left(\frac{T}{\sqrt{T_{ci} T_{cj}}} \right)^b * (p_{ci} p_{cj})^{1/3} (T_{ci} T_{cj})^{5/12} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \quad (2.12)$$

Bei Kenntnis der kritischen Temperaturen T_{ci} , kritischen Drücke p_{ci} und der molaren Massen M lässt sich so der Diffusionskoeffizient berechnen. Die Parameter a und b können für unpolare Gase der Literatur entnommen werden.

²¹ (Bird, et al., 2002)

Findet die Diffusion durch ein poröses Medium statt, wird sie beschrieben durch den effektiven Diffusionskoeffizienten D^{eff} (hier anhand des BRUGGEMANN-Modells²²):

$$D_{ij}^{eff} = \varepsilon \tau D_{ij} \quad (2.13)$$

wobei ε für die Porosität (Hohlraumvolumen zu Gesamtvolumen) des Materials und τ für die Tortuosität (Gewundenheit der Poren) steht²³.

Im Falle einer Brennstoffzelle wird der Konzentrationsgradient, der die Diffusion antreibt, durch die elektrochemische Reaktion in der Elektrode, speziell in der Katalysatorschicht, hervorgerufen: Im Flow Channel herrscht ein stetiger Zufluss an Reaktionsgas, in der Elektrode (speziell Katalysatorschicht) findet die chemische Reaktion statt und Gas wird „verbraucht“²³.

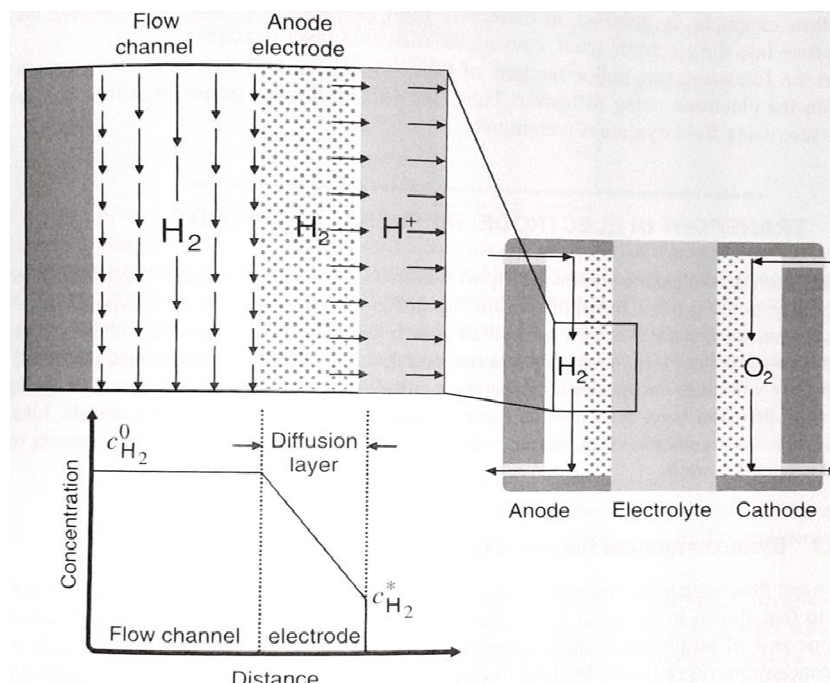


Abb. 5: Darstellung des linearen Konzentrationsgradienten zwischen Flow Channel und Membran (hier für Wasserstoff) (O'Hayre, et al., 2009 S. 163)

Die Idee im Rahmen dieser Bachelor-Arbeit zur Bestimmung der effektiven Diffusionskonstanten verschiedener Gasdiffusions-Materialien beruht mathematisch auf den Fick'schen Gesetzen.

Das erste Fick'sche Gesetz besagt, dass der Diffusionsfluss in eindimensionaler Richtung proportional zum Konzentrationsgradienten ist (unabhängig von der Zeit)²³:

²² (Bruggeman, 1935)

²³ (O'Hayre, et al., 2009 S. 167-169)

$$J_{diff} = -D \frac{\partial c(x)}{\partial x} \quad (2.14)$$

Das zweite Fick'sche Gesetz erweitert das erste Fick'sche Gesetz um die zeitliche Abhängigkeit:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.15)$$

Durch Herstellung stationärer Verhältnisse bei der Gasdiffusion durch die GDL vereinfacht sich die mathematische Beschreibung (verglichen mit Diffusionsmodellen wie z.B. der Loschmidt'schen Diffusions-Zelle²⁴) und man kann das erste Fick'sche Gesetz entsprechend der linearen Annahme für den Konzentrationsgradienten in der GDL umschreiben:

$$J_{diff,i} = -D_i^{eff} \frac{c_{R,i}^* - c_{R,i}^0}{L} \quad (2.16)$$

wobei D_i^{eff} den effektiven Diffusionskoeffizienten des Gases i , $c_{R,i}^*$ die Stoffmengenkonzentration hinter der GDL und $c_{R,i}^0$ die Stoffmengenkonzentration vor der GDL darstellt. L ist die Dicke der GDL.

Der Diffusionsfluss $J_{diff,i}$ [mol/cm²*s] kann beschrieben werden durch

$$J_{diff,i} = \frac{c_{R,i}^* * Q}{A} \quad (2.17)$$

wobei Q im Fall hier der Fluss an Stickstoff ist, der als Referenzgas hinter der GDL vorbeigeführt wird (siehe Abb. 26).

Aufgelöst nach D_i^{eff} ergibt sich folgende Gleichung:

$$D_i^{eff} = \frac{J_{diff,i} * L}{c_{R,i}^0 - c_{R,i}^*} = \frac{c_{R,i}^* * Q * L}{A(c_{R,i}^0 - c_{R,i}^*)} \quad (2.18)$$

mit der Stoffmengenkonzentration des Reinstoffes

$$c_{R,i}^0 = \frac{\rho_i}{M_i} \quad (2.19)$$

Die Werte für die Dichte ρ_i (temperaturabhängig, Anpassung an Temperatur von 80°C mit Hilfe des idealen Gasgesetzes) und M_i werden aus einschlägigen Tabellenwerken entnommen.

²⁴ weiterführende Literatur: (Wang, et al., 2012 S. 425 ff.)

Berechnung der Dichte bei 80°C:

$$\rho_i(80^\circ\text{C}) = \frac{pM_i}{RT} \quad (2.20)$$

mit der universellen Gaskonstante $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ und Umgebungsdruck $p = 101325 \text{ Pa}$.

Durch Messung der in den Stickstoff-Referenzgasstrom diffundierten Stoffmengenkonzentration $c_{R,i}^*$ nach der GDL sowie der Stoffmengenkonzentration $c_{R,i}^0$ im Reingas i vor der GDL bei vorgegebener Diffusionsfläche A , Fluss Q an Stickstoff und Dicke L der GDL lässt sich der effektive Diffusionskoeffizient berechnen.

2.3 Teststand

Der verwendete Teststand ist bereits vorhanden und wurde vor der Modifikation für verschiedene Versuche mit Brennstoffzellen-Stacks genutzt. Im Rahmen dieser Bachelorarbeit muss der Teststand modifiziert und einige Komponenten angepasst werden. Dazu gehören Mass-Flow-Controller (MFCs) mit entsprechenden Volumenströmen, Wärmeleitdetektoren zur Gas-Konzentrationsmessung, veränderte Gasführung und -anschlüsse, zusätzliche Spannungsmessung (für WLDs) mit spezieller Software (BenchLink® Data Logger). Bereits vorhanden sind Anschlüsse für Versuchszellen-Beheizung, Druckregler, Differenzdruckmesser und Temperatursensoren.

Folgend sind relevante technischen Daten der Komponenten zusammengefasst:

Tab. 3: Übersicht technischer Daten zu relevanten Komponenten

Bezeichnung	Typ	PM-Nr.	Messbereich	Mess- genauigkeit
Mass-Flow-Controller	Vögtlin® Red-y Flow ²⁵	V101a	0-2000 ml (H ₂)	± 20 ml
		V101b	0-3000 ml (Air/N ₂)	± 30 ml
		V201a	0-2000 ml (O ₂)	± 20 ml
		V201b	0-3000 ml (O ₂)	± 20 ml
Wärmeleitfähigkeits- detektoren	Gerhard R. Wagner TCS208F3	-	0-10 V	siehe Tab. 5
Druckregler	Natec®/Alicat®	PR701	0 - 5 bar abs 0 - 6 l/min H ₂	± 12.5 mbar
		PR702	0 - 5 bar abs 0 - 25 l/min Air	± 12.5 mbar
Differenzdruckmesser	Rosemount® 3051 CD3	DD1	-2,5-2,5 bar	± 5 mbar
		DD2	-2,5-2,5 bar	± 5 mbar
Temperatur-Sensor	Pt100 Lemo KI.A	T104, T204 T105, T205	-100 °C-450 °C	± 0.35 °C
Spannungsmessgerät	Agilent® 34972A LXI Data Acquisition ²⁶		hier: 0-10V	< ± 0,0044% < ± 400µV

²⁵ (Vögtlin Instruments AG - flow technology, 2012)

²⁶ (Agilent Technologies GmbH, 2011)

Die Spannungsmessung der vier WLDs mit dem Spannungsmessgerät Agilent 34972A Data Logger fand extern an einem zusätzlichen Computer mit der Software BenchLink® Data Logger 3 (V. 4.3.00).



Abb. 6: Aufbau für externe Spannungsmessung

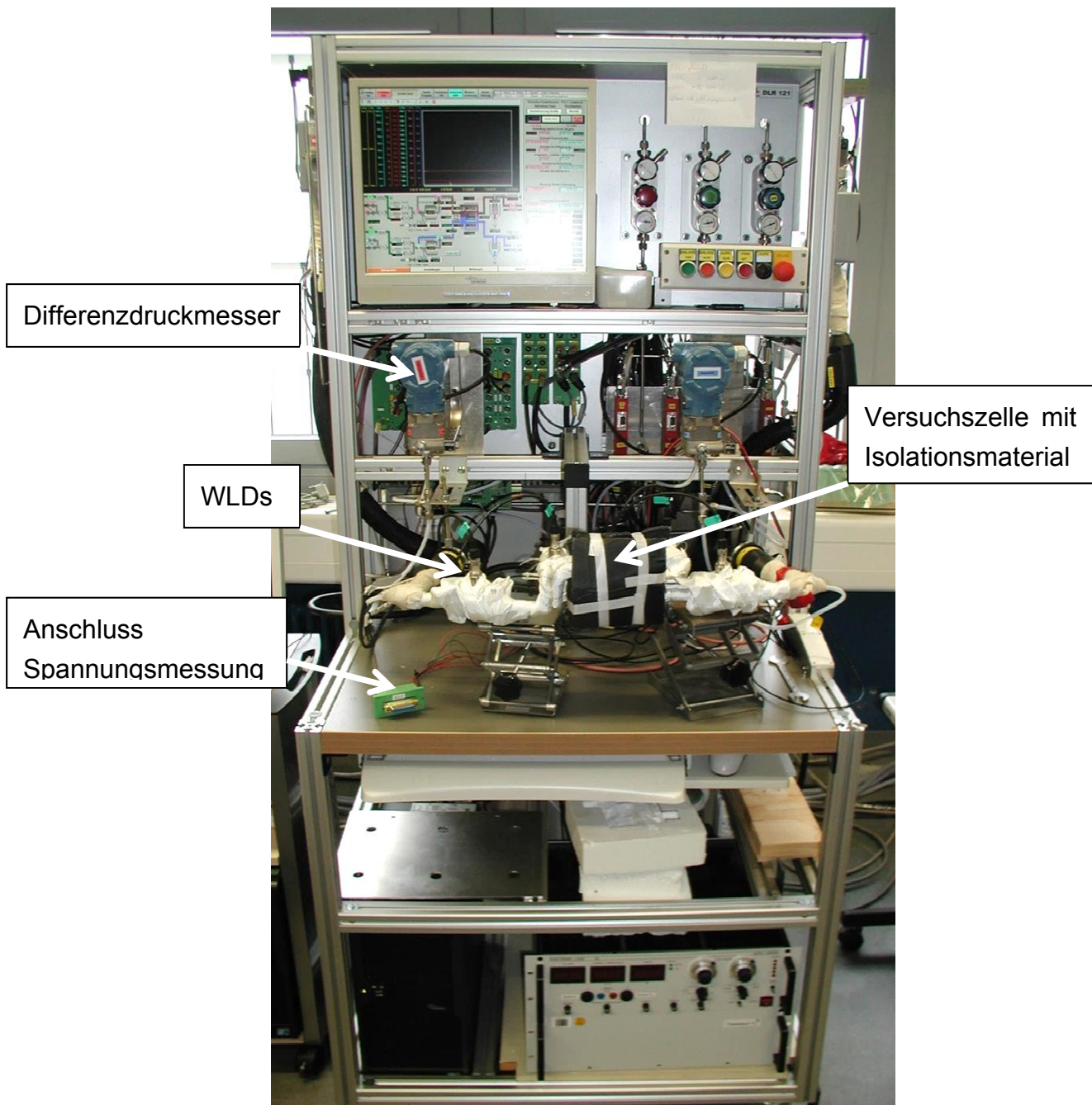


Abb. 7: Gesamtansicht des Teststandes (ohne externe Spannungsmessung)

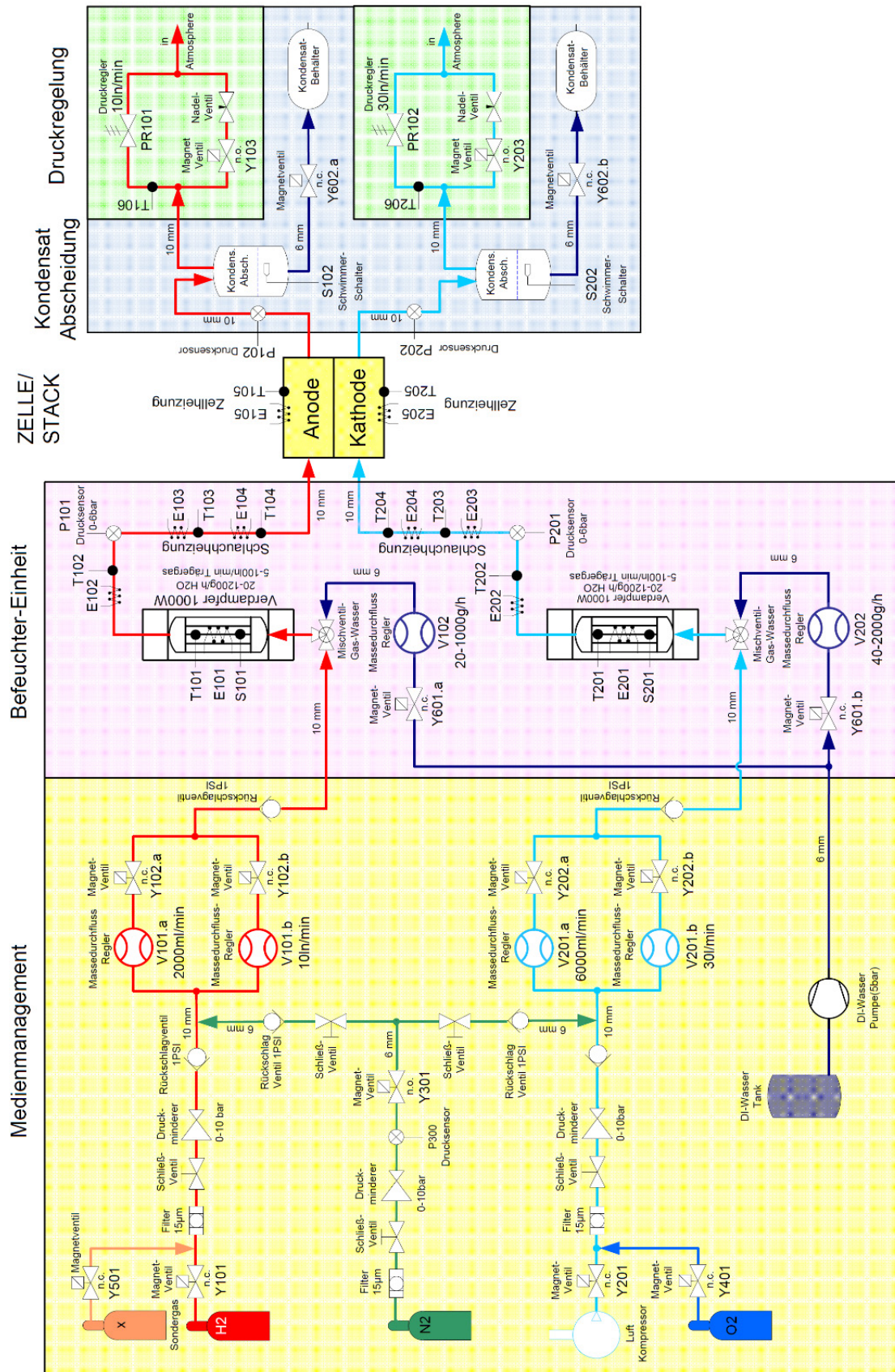


Abb. 8: Fließbild des Teststandes 121 (Quelle: DLR) für Versuche mit Brennstoffzellenstacks

3 Aufbau und Anpassung des Experiments

3.1 Allgemeine Erklärungen

Ziel dieser Bachelorarbeit ist es, einen Teststand entsprechend anzupassen, um damit Permeabilitätsmessungen sowie Diffusionsmessungen mit verschiedenen GDLs (mit und ohne MPL) durchführen zu können, die zum Teil im Rahmen des IMPALA-Projektes neu entwickelt wurden.

Die Idee zur Bestimmung der **Permeabilitäten** ist, einen vorgegebenen Fluss des betrachteten Gases (O_2/H_2) durch eine vorgegebene Durchflussfläche auf der GDL, eingespannt in einer Versuchszelle, zu führen. Aufgrund der porösen Eigenschaft der GDL staut sich das Gas vor der GDL und es wird ein Differenzdruck vor und nach der GDL zu messen sein. Mit den gemessenen Werten kann dann mit Hilfe von Formel (2.8) die Permeabilität berechnet werden.

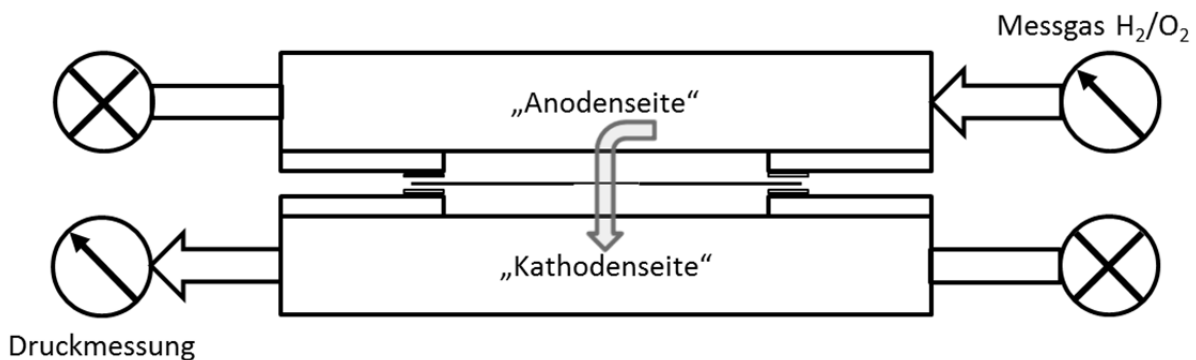


Abb. 9: Schematischer Versuchsaufbau für Permeabilitätsmessungen

Der Versuchsaufbau für die Messung der **Diffusionskoeffizienten** ist etwas umfangreicher. Die Idee hierbei ist, einen vorgegebenen Fluss Q_i des Messgases (O_2/H_2) auf der einen Seite der GDL sowie den gleichen Fluss Q_{N_2} des Referenzgases (N_2) auf der anderen Seite vorbeizuführen. Hierbei ist entscheidend, dass vor und nach der GDL zwischen den beiden Gasräumen kein Differenzdruck entsteht, um konvektive Effekte und Permeation infolge dessen zu vermeiden. Aufgrund des Konzentrationsunterschieds des Messgases vor der GDL (100% Messgas) und nach der GDL (0% Messgas) diffundiert ein Teil des Messgases durch die festgelegte Diffusionsfläche (1) der GDL. Mit Hilfe von Wärmeleitfähigkeitsdetektoren kann im Abgasstrom des Referenzgases (2) die diffundierte Menge (Stoffmengenkonzentration) des Messgases nachgewiesen werden. Mit diesen Werten kann anhand von Formel (2.19) die Diffusionskonstante berechnet werden.

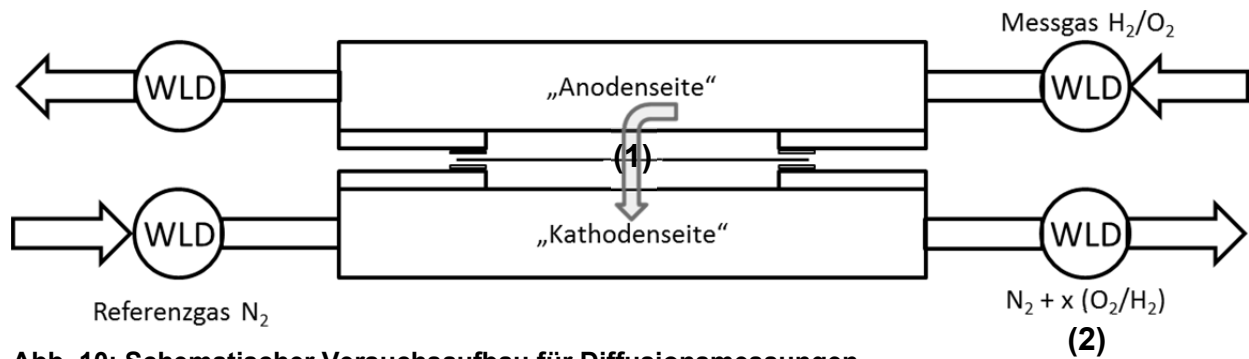


Abb. 10: Schematischer Versuchsaufbau für Diffusionsmessungen

Der erste Teil dieser Bachelorarbeit beschäftigt sich daher mit der Vorbereitung der späteren Messungen: Vorbereitung der Materialien und Experimente sowie Anpassung des Teststandes.

Fragestellungen dafür waren unter anderem:

3.2 Vorbereitung der GDL:

- a) Verhinderung in-plane-Gasdiffusion
- b) mechanische Stabilität bei Differenzdrücken
- c) Festlegung der Fläche für Gasdurchfluss/Gasdiffusion

3.3 Vorbereitung der Versuchszelle:

- a) Einspannung der GDL und Sicherstellung Dichtigkeit
- b) Herstellung Flow Field
- c) Beheizung auf 80°C

3.4 Nachweis der Gasflüsse

- a) Messung Differenzdruck für Permeabilitäten
- b) Nachweis von Gasdiffusion mit Wärmeleitfähigkeits-Detektoren (WLD)

3.5 Anpassung des Teststandes

- a) Montage WLDs in Gasleitungen → Adapter, Stromzufuhr
- b) (externe) Spannungsmessung für Diffusion
- c) Anpassung MFCs an Gasflüsse

Im Folgenden werden die einzelnen Fragestellungen erläutert und die Ergebnisse der Versuche und Überlegungen dargelegt.

3.2 Vorbereitung der Gasdiffusionsschicht

Eine wichtige Vorbereitung zur Durchführung der Permeabilitätsmessung war die entsprechende Aufbereitung der GDL. Diese muss bei der Messung in der Versuchszelle verschiedenen Anforderungen genügen:

a) Verhinderung von in-plane-Gasdiffusion

Für die Messung der Gas-Permeabilität und -Diffusion soll nur der Gasdurchfluss quer durch die GDL gemessen werden (through-plane); Gastransport in Längsrichtung (in-plane) außerhalb der Gasdurchflussfläche muss verhindert werden, um die Messergebnisse nicht zu verfälschen. Die Idee war, die GDL mit Silikon-Dichtmaterial zu bestreichen, welches ausreichend flüssig zur Imprägnierung der GDL (Eindringung und Benetzung der Kohlefaser-Struktur), gleichzeitig aber ausreichend fest nach Aushärtung ist (Standhalten beim Einspannen in Versuchszelle). Durch die Imprägnierung soll das Gas daran gehindert werden, sich in Längsrichtung außerhalb der Gasdurchflussfläche zu bewegen.

Erste Versuche mit Silikon-Flüssigdichtung „Dow Corning® SE 9187 L White“²⁷ ergaben eine sehr gute Imprägnierung der GDL, aber keine ausreichende Härte nach Trocknung: Beim Einspannen in die Versuchszelle war diese zwar dicht bei Drücken bis 2 bar, jedoch wurde die Dichtphase „zerquetscht“ und die GDL durch das Einschrauben mit 2,5-5 Nm beschädigt. So war eine fehlerfreie Permeabilitätsmessung unmöglich.

Aufgetragen wurde das Material durch Eintunken in das Silikon, durch Aufspritzen mit einer Einwegspritze und durch Verstreichen mit einer



Abb. 11: GDL nach Auftragen des Silikons mit Spritze, Tunken und Verstreichen

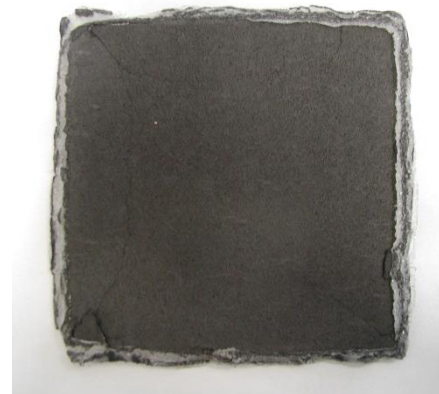


Abb. 12: Sichtbare Beschädigung der GDL an den Dichtungs-Rändern durch Verschraubung - Risse zum Teil bis in die Messfläche hinein

²⁷ (Dow Corning, 2010)

Metallspachtel. Die verschiedenen Auftragstechniken haben jedoch keine entscheidenden Verbesserungen ergeben.

Die Technischen Daten des Materials sind:

- Viskosität 1150 cP (entspricht etwa flüssigem Honig) – vor Aushärtung
- Härte Shore A 18 (entspricht etwa weichem Gummi) – nach Aushärtung

Um höhere Härten bei gleichzeitiger Imprägnierung der GDL zu erreichen, wurden Werte von

- Viskosität 10000-15000 cP – vor Aushärtung
- Härte Shore A 30-50 – nach Aushärtung

angesteuert. Die Materialsuche bei verschiedenen Herstellern führte zum Produkt XIAMETER® RTV-3110²⁸ mit folgenden Werten:

- Viskosität 13000 cP
- Härte Shore A 45

Das Silikon muss, um Trocknungszeiten von ca. 12 Stunden zu erreichen, mit einem Katalysator XIAMETER RTV-3010-S Catalyst im Verhältnis 1:10

bis 1:5 gemischt werden. Erneute Versuche mit Aufstreichen des Materials ergaben eine gute Imprägnierung bei gleichzeitig guter Standfestigkeit beim Einschrauben in die Versuchszelle, selbst bei nur einseitigem Auftrag des Silikons. Auch die Dichtigkeit war bis 2 bar Druck sehr gut (siehe Abb. 17). Die Verwendung des neuen Materials mit Katalysator brachte einen weiteren Vorteil mit sich: Durch die imprägnierende Eigenschaft des Silikons entsteht während des Trocknens ein kleiner „Hof“ in der Gasdurchflussfläche, da das Material beim Trocknen in die Fläche „kriecht“. Da der Katalysator die Trocknungszeit und damit



Abb. 13: Testversuche mit XIAMETER RTV-3110. Gute Imprägnierung und Verarbeitungseigenschaften

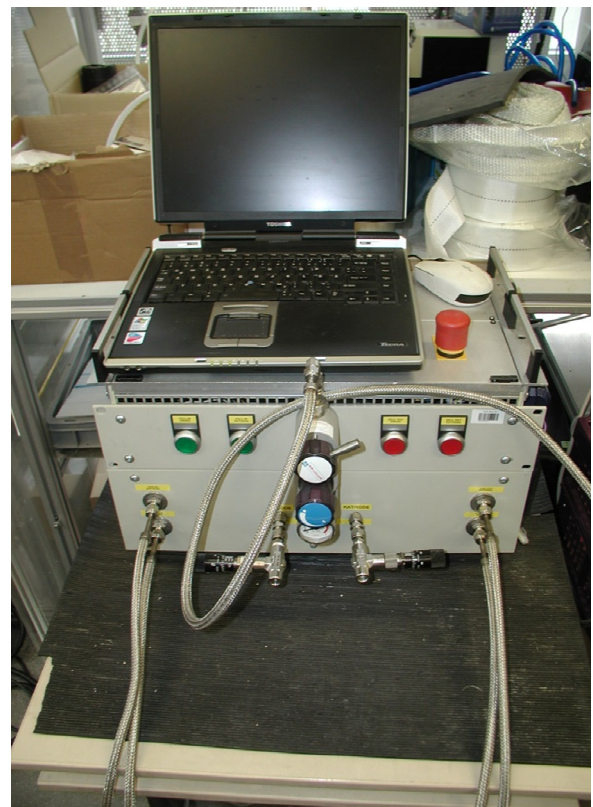


Abb. 14: Teststand zur Messung der Dichtigkeit

²⁸ (XIAMETER, 2012)

die Zeit zum „Kriechen“ verringerte, wurde dieser Hof deutlich kleiner (exemplarische Messungen ergaben eine Verkleinerung um ca. die Hälfte).

Um Material zu sparen, die Trocknungszeit zu beschleunigen und trotzdem eine dichte Zelle zu erhalten, wurde nur der unmittelbare Bereich um die Durchflussfläche mit Silikon-Dichtmittel imprägniert und die restliche Fläche der GDL mit einer Plastik-Klebefolie verschlossen (siehe Abb. 15). Diese hat den zusätzlichen Effekt einer „Armierung“ der spröden, brüchigen GDL und bot somit eine höhere Stabilität bei plötzlichen Druckveränderungen und höheren Differenzdrücken in der Versuchszelle (siehe auch Punkt b)).

b) mechanische Stabilität bei (hohen) Differenzdrücken

Für die Permeabilitätsmessungen sind Differenzdrücke erwünscht, um die Effekte der Gasdiffusion zu verringern und einen Gasdurchfluss durch die vorgesehene Durchflussfläche der GDL zu erhalten (siehe 2.2.2). Die GDL muss dieser Druckkraft standhalten können. Testmessungen ergaben, dass bei zu hohem Differenzdruck zwischen Anoden- und Kathodenseite die GDL stark zur Seite niedrigen Druckes „gebogen“ wurde und im schlimmsten Fall die Metalloberfläche der Versuchszelle berührte. Das wiederum führte zum Verschluss der GDL-Gasdurchflussfläche und somit zu einem schlagartigen Druckanstieg in der Versuchszelle. Aufgrund der spröden Eigenschaft der GDL brach diese und machte Messungen somit unmöglich.

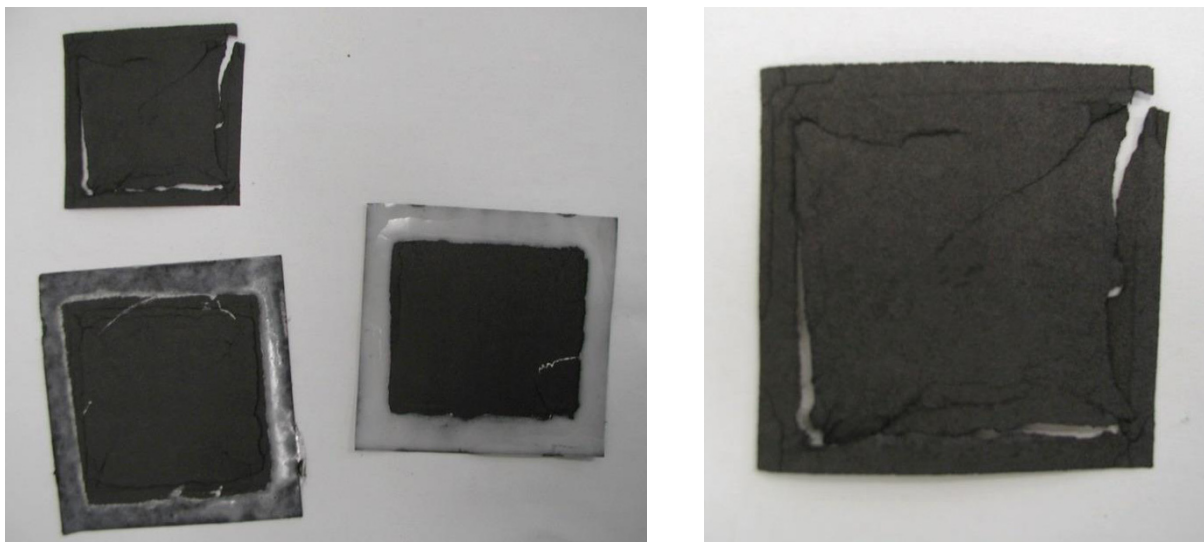


Abb. 15: Beschädigung der GDL durch zu hohe Differenzdrücke

Die Lösung des Problems war die „Armierung“ der GDL mit Klebefolie, bei der der Bereich der Gas-Durchflussfläche exakt ausgeschnitten wurde. Die Klebefolie machte die GDL weniger anfällig für plötzliche, messbedingte Druckanstiege in der Versuchszelle und erhöhte gleichzeitig die Dichtigkeit der Versuchszelle. Die GDL

blieb beim Aus- und Einbau in die Versuchszelle intakt und ermöglichte somit fehlerfreie Messungen.

c) Festlegung der Fläche für Gasdurchfluss

Zuletzt musste die GDL noch für die Gasflüsse vorbereitet werden, die vor allem bei der Permeabilitätsmessung eine Rolle spielt. Dafür musste eine Fläche A festgelegt werden, die den Anforderungen genügte. Die Problemstellung war, dass diese Fläche zum einen möglichst klein sein musste, um bei gegebenem Durchfluss einen ausreichenden Differenzdruck zu erreichen, der die Effekte der Gasdiffusion minimiert. Zum anderen sollte die Fläche des Gasdurchflusses auf der GDL möglichst groß sein, um Fehler wie Reibung an den Rändern oder ungenaues Ausmessen der Fläche zu minimieren.

Testmessungen mit dem Dichtigkeits-Messstand unter Verwendung von Luft als Testgas und verschiedenen Gas-Durchflussflächen ($A=50 \times 50$ mm, 20×20 mm, 10×10 mm, 5×5 mm) haben ergeben, dass bei Flächen zwischen 25 - 100 mm² (Kantenlängen der quadratischen Grundfläche 5 - 10 mm) und Gasflüssen von 500 - 2000 ml/min ein Differenzdruck von maximal 100 mbar erreicht werden kann.

Bei den Messungen wurde festgelegte Flüsse an Luft durch die Membran geleitet und der auftretende Differenzdruck gemessen. Große Durchflussflächen größer 10×10 mm haben nur geringe Druckunterschiede ergeben, was eine Verfälschung der späteren Permeabilitätsmessungen durch Diffusionsvorgänge zur Folge haben könnte.

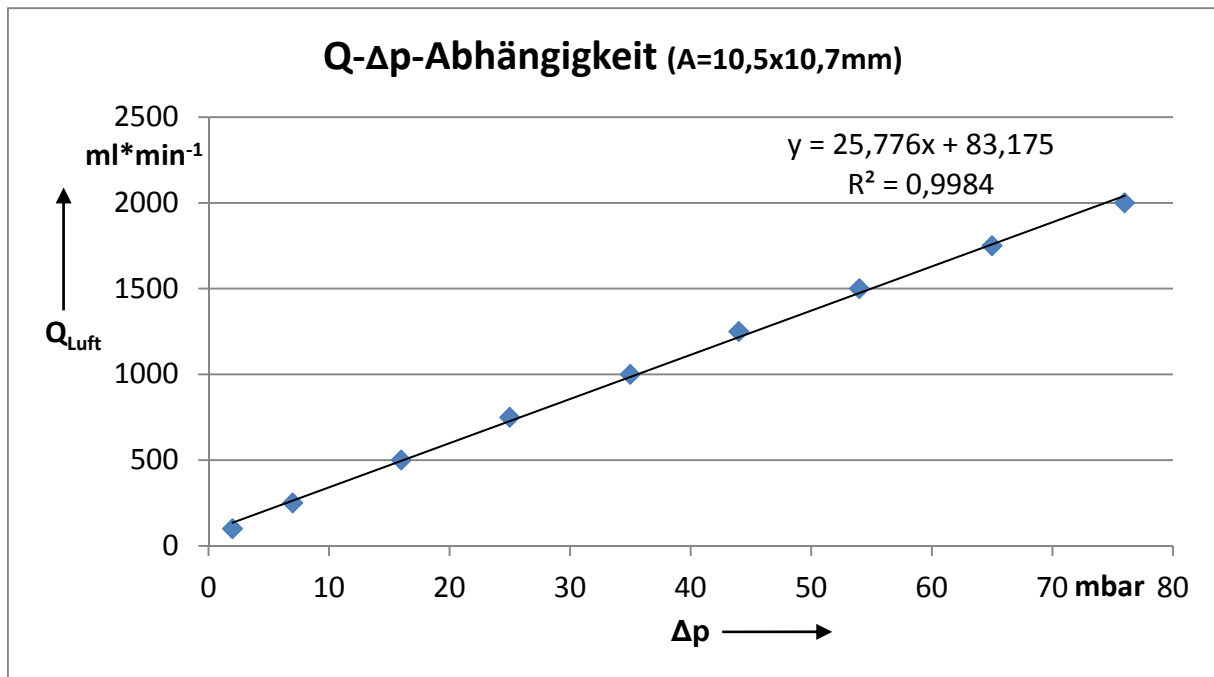


Abb. 16: Testmessungen zur Festlegung der idealen Gas-Durchflussfläche am Dichtigkeits-Messstand

Zur groben Abschätzung der Permeabilitätszahl K wurde die Formel (2.10) verwendet und der jeweilige Wert für den Fluss Q , Differenzdruck Δp und dynamische Viskosität η eingesetzt. So konnten vorab durchschnittliche Permeabilitäten für GDL und GDL mit MPL abgeschätzt werden, um ein Gefühl für die Größenordnung zu bekommen. Für eine GDL mit MPL haben sich Permeabilitäten K im Bereich von $K = 10^{-1} - 10^{-2} \text{ Darcy}$ ergeben, für GDL ohne MPL Werte im Bereich von $K = 10^1 \text{ Darcy}$.

Die quadratische Fläche wird nun begrenzt durch Imprägnierung der GDL mit Silikon-Dichtung und Klebefolie, bei der die Durchflussfläche ausgeschnitten wurde (siehe 3.2 a))

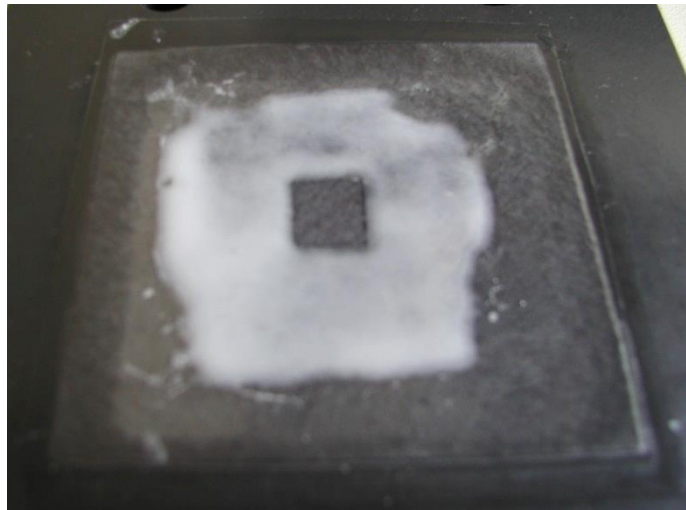


Abb. 17: Präparierte GDL mit Silikon-Dichtmittel und Klebefolie

3.3 Vorbereitung der Versuchszelle

a) Herstellung Flow Field

Normalerweise haben Standard-Versuchszellen mit 10x10 cm Größe ein Flow Field von 5x5 cm. Dieses Flow Field sorgt dafür, dass die jeweiligen Gase verteilt werden und die Oberfläche der MEA (oder in unserem Fall der GDL) möglichst gleichmäßig und kontinuierlich anströmen (und speziell bei PEMFCs auch den Wassertransport optimieren). Erreicht wird dies durch feine Kanäle, die in unterschiedlicher Weise angeordnet sein können. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen paralleler, serpentinartiger oder fingerartig ineinandergreifender Anordnung²⁹.

Bei den Messungen hier spielt das aber keine Rolle. Gemessen wird nur mit einer Durchflussfläche der GDL von maximal 100 mm², außerdem fällt kein Wasser an bei den Versuchen mit trockenen Gasen ohne elektrochemische Reaktion. Wichtig ist, dass das Messgas die GDL ungehindert erreicht und durchströmen kann. Dafür ist ein simples Flow Field ohne Kanäle erwünscht.

Erreicht wurde dies durch zwei 3 mm starke VITON®-Dichtung mit 50x50 mm-Flow Field, in welche die GDL eingespannt und dann in die Versuchszelle eingeschraubt wurde. Zur Verbesserung der Stabilität der GDL bei Differenzdrücken wurde zusätzlich eine 2 mm starke VITON®-Dichtung mit 30x30 mm-Flow Field eingesetzt.

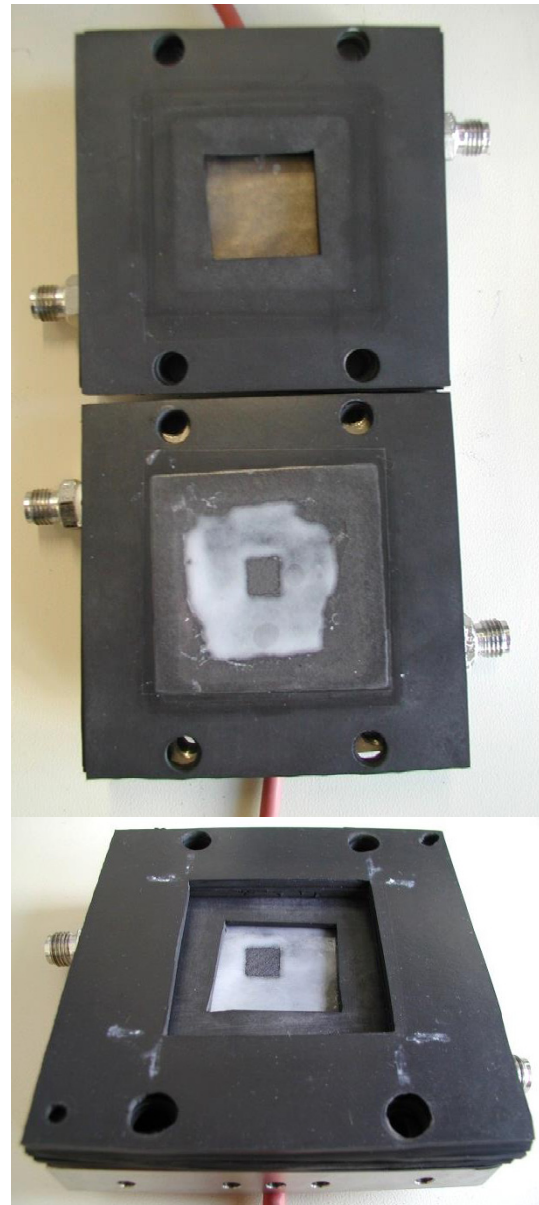


Abb. 16: Ansicht des Flow Fields

VITON®. Bezeichnung der Firma *DuPont* Performance Elastomere für deren Hochleistungs-dichtung. Sie gehört zu den Fluoro-Elastomeren und findet Anwendung im Dichtungsbereich mit hohen thermischen und chemischen Belastungen.

²⁹ (O'Hayre, et al., 2009 S. 15, 190)

b) Einspannung der GDL und Sicherstellung Dichtigkeit

Wie in 3.2 a) bereits beschrieben, wurde die GDL mit einer Klebefolie beklebt, um die Dichtigkeit zu verbessern. Nun musste diese auch in die Versuchszelle eingespannt werden.

Gute Erfahrungen wurde bei anderen Versuchen von Kollegen am DLR mit VITON®-Dichtmaterial gemacht: Dieses ist chemisch und thermisch beständig und weich genug, um schon bei Verschraubung mit geringem Anzugsdrehmoment (2,5-4 Nm) eine sehr gute Dichtigkeit der Versuchszelle zu gewährleisten.

Bei Dichtigkeitsmessungen hat sich bewährt, einen sandwichartigen Aufbau von VITON®-Dichtungen verschiedener Materialstärke und Querschnittsfläche zu verwenden.

Nach mehreren Dichtigkeitstest hat sich folgender Sandwich-Aufbau bewährt: zwei 3 mm starke VITON®-Dichtgummis mit 50x50 mm-Flow Field sowie zwei 2 mm starke VITON®-Dichtgummis mit 30x30 mm-Flow Field. Durch diesen Aufbau wurde die GDL in das VITON®-Material bei Verschraubung eingepresst und hielt Überdrücken bis 2 bar stand; wie in Abb. 19 ersichtlich, war der Druckverlust auch nach über drei Minuten marginal.

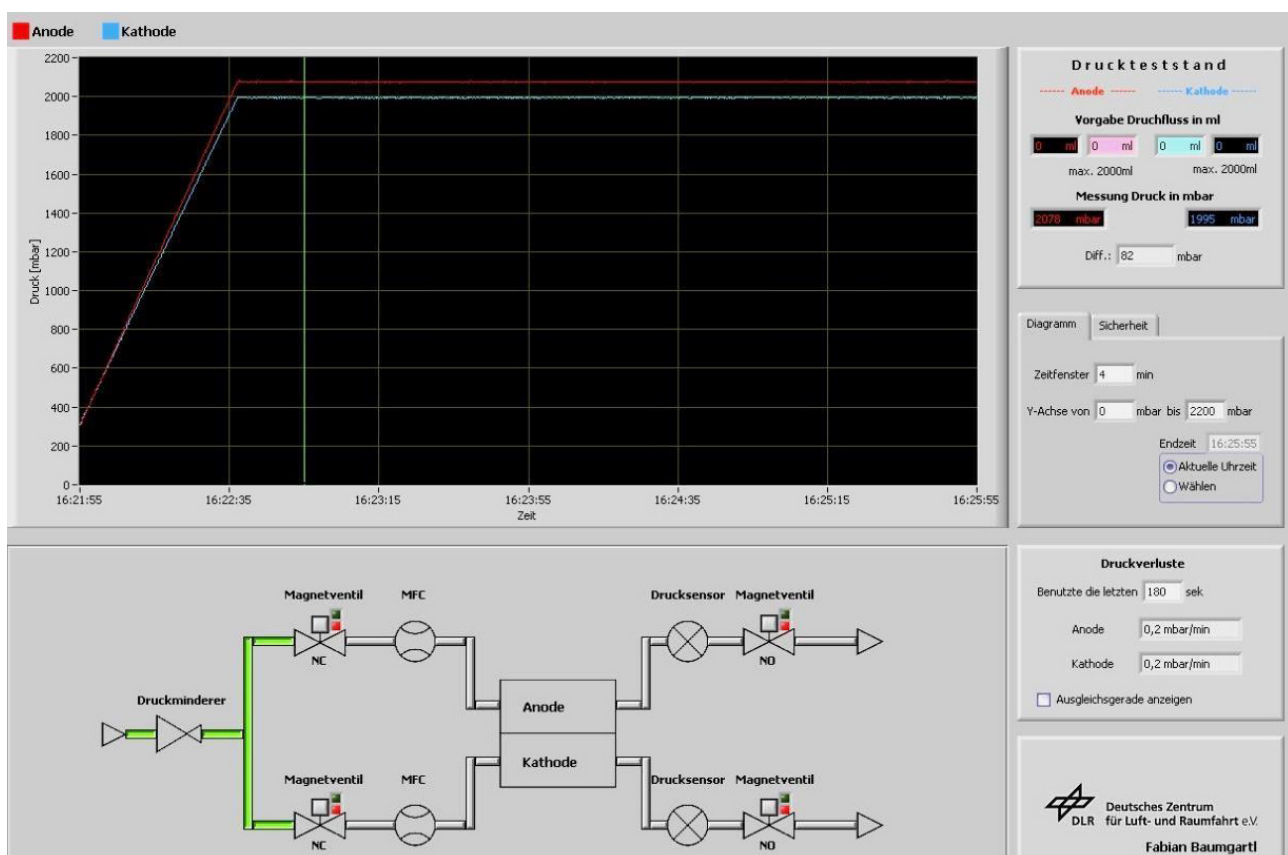


Abb. 17: Druckverlauf der Dichtigkeitsmessung mit der Versuchszelle bei 2 bar

c) Beheizung auf 80°C

Mittels selbstklebender Heizpads in Kombination mit Pt100-Temperatursensoren wird die Versuchszelle auf 80°C geheizt, um die Bedingungen einer Brennstoffzelle in Betrieb zu simulieren.

Da die Permeabilität aufgrund der Viskosität der betrachteten Gase temperaturabhängig ist, spielt die Temperatur eine wichtige Rolle bei der Berechnung der Parameter (siehe 2.2.2)

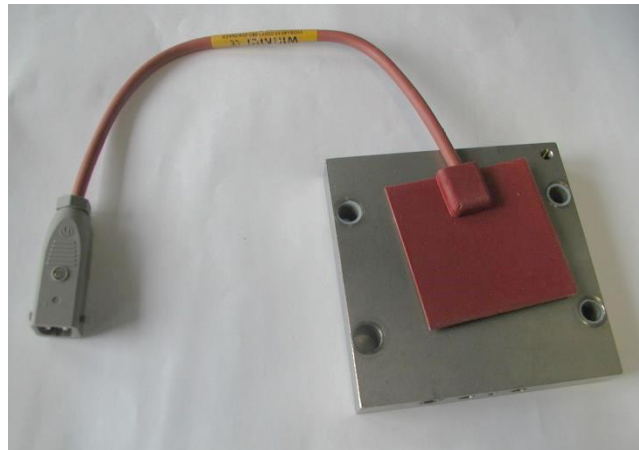


Abb. 18: Versuchszelle mit Heizpad

3.4 Nachweis Gasflüsse mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren

a) Messung Differenzdruck für Permeabilitäten

Für die Messung der Permeabilitäten muss der entstehende Differenzdruck zwischen Vorder- und Rückseite der GDL gemessen werden. Dies erfolgt mit einem Differenzdruckmesser von *Rosemount*³⁰ mit einer Messspanne von ± 2500 mbar. Dieser ist an der Gaszuleitung sowie Abgasleitung angeschlossen und misst die Druckdifferenz der Absolutdrücke auf 0,04% genau (bei Messspannenverhältnis bis 5:1).



b) Nachweis von Gasdiffusion mit Wärmeleitfähigkeits-Detektoren (WLD)

Abb. 19: Rosemount 3051 C (Rosemount Inc., 2012)

Für die Diffusionsmessungen spielt der Nachweis der Gase eine wichtige Rolle. Um die Gasflüsse und -Transportvorgänge in der Versuchszelle nachweisen zu können, werden Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD) TCS208F3 von *Gerhard R. Wagner Sensors* genutzt. Der Nachweis beruht auf dem Unterschied in der spezifischen Wärmeleitfähigkeit der jeweiligen Gase.

Die WLDs sind folgendermaßen aufgebaut: Auf einem Siliziumchip mit einer thermisch und elektrisch gut isolierenden Membran sind zwei Dünnschicht-Widerstände aufgebracht, die zum Aufheizen der Membran und Messen der Temperatur genutzt werden (Indices m1 und m2). Dieser Aufbau wird durch einen zweiten Siliziumchip bedeckt, sodass beide Chips einen Hohlraum bilden. Durch Diffusion gelangt das Messgas zu den Membranen. Dort führt das Gas (je nach spezifischer Wärmeleitfähigkeit) Wärme an dem Heizwiderstand ab. Eine Schaltung zur Temperaturstabilisierung hält

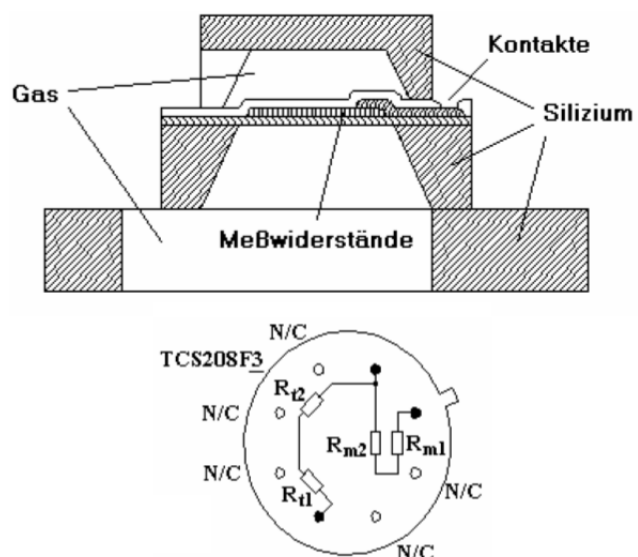


Abb. 20: Aufbau des Sensors und Verschaltung der Referenz- und Mess-Widerstände (Wagner, 1996)

³⁰ (Rosemount Inc., April 2012)

die Temperatur der Membran konstant. Die dafür benötigte Spannung wird als elektrisches Signal ausgegeben. Zwei weitere Referenzwiderstände (Indices t_1 und t_2) auf dem Sensor dienen zur Messung und Kompensation der Umgebungstemperatur.³¹

Die WLDs müssen, um bei den späteren Diffusionsmessungen die Gase korrekt nachweisen zu können, für jedes Messgas Wasserstoff (H_2), Sauerstoff (O_2) und Referenzgas Stickstoff (N_2) kalibriert werden. Da als Referenzgas Stickstoff verwendet wird, kommt somit nur entweder ein Wasserstoff-Stickstoff- oder Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch zustande – je nachdem, welche Gase gemessen werden. Daher wird zur Kalibrierung das jeweilige Gasgemisch mit verschiedenen Konzentrationen des Messgases von 0 bis 100% gemessen und aus den Spannungswerten eine Kalibrierungskurve erstellt.

Um die WLDs in den Gasfluss einbauen zu können, war ein Adapter notwendig. Dieser muss die $\frac{3}{4}$ “-Verschraubung des Sensor-Aufnehmerkopfes in die am Teststand verwendeten Gasschläuche mit 4mm-Querschnitt integrieren. Das Gas gelangt durch Diffusion zu den Siliziumchips. Dazu ist im Aufnehmerkopf eine Bohrung vorhanden, die mit Sintermetall verschlossen ist. Dieses sorgt dafür, dass eventuelle vorhandene Feuchtigkeit im Messgas nicht auf dem Siliziumchip kondensiert und den Sensor zerstört. Vor der Bohrung muss ein Volumen von 8 mm Durchmesser und 2 mm Höhe freigehalten werden, damit das vorbeiströmende Gas gut in den Sensor-Aufnehmerkopf diffundieren kann. Diese Anforderungen galt es bei der Installation der WLDs in die Gasleitungen des Teststandes zu beachten.

Für die ersten Testmessungen mit den WLDs wurde ein provisorischer Aufbau verwendet mit einem Kleinflansch-T-Stück 40 mm und einem Alukreuz, dass den Gasfluss am Sensorkopf vorbeilenken und so die Ansprechzeit für verschiedene

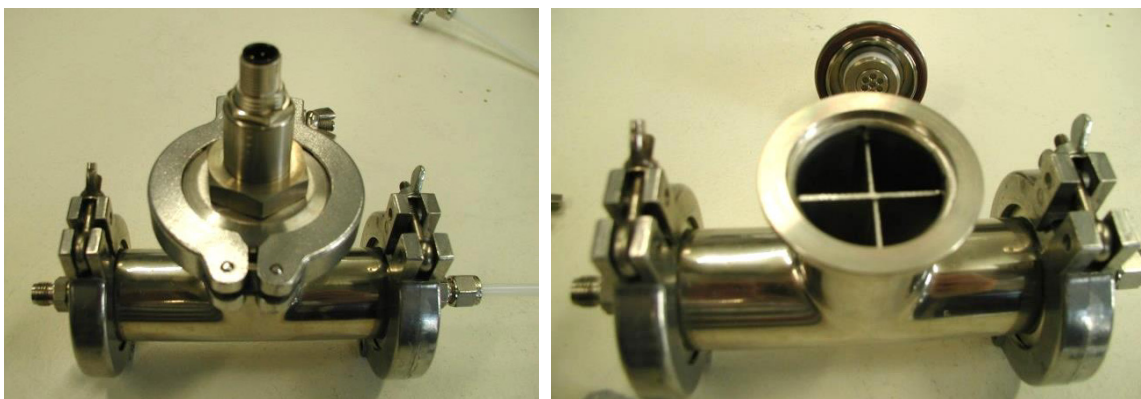


Abb. 21: Provisorischer Adapter

³¹ (Wagner, 1996)

Gas-Konzentrationen verbessern sollte (siehe Abb. 21). Dieser Aufbau funktionierte gut und gab plausible Spannungswerte für verschiedene Konzentrationen des Gas-Gemisches (Testmessungen fanden mit Luft/Stickstoff-Gemisch statt); Regressionskurven ergaben Bestimmtheitsmaße von $R^2 > 0,98$, meist $> 0,99$. Jedoch war die Ansprechzeit für eine neu eingestellte Gas-Konzentration mit ca. 15-20 Sekunden (bis zur Stabilisierung des gemessenen Spannungswertes) noch verbesserungswürdig.

Es wurde daher ein Adapterstück entworfen und bei der Fa. Novotek Hochvakuumtechnik (Magstadt) gefertigt. Hierbei wurde Wert gelegt auf möglichst kompakte Bauweise mit geringem Leervolumen (siehe Anhang a)). So sollte das Gasgemisch direkt am Sensorkopf vorbeigeführt werden und damit eine schnellere

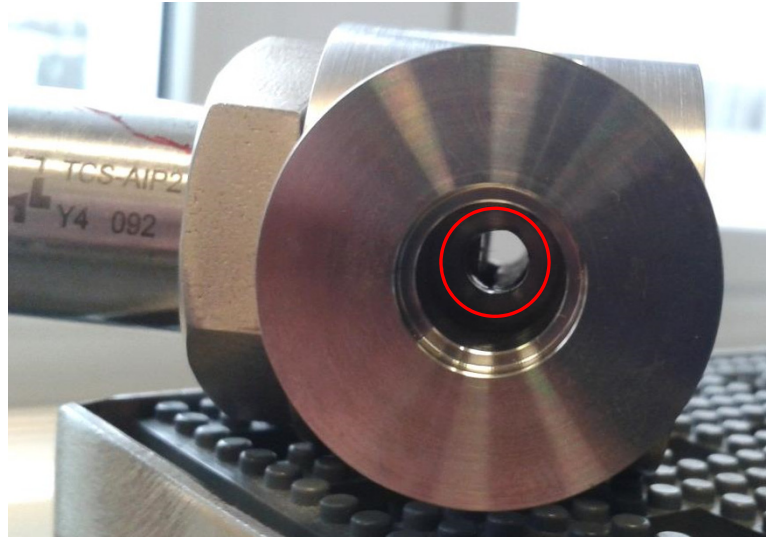


Abb. 22: Nahaufnahme des Adapters mit Sensorkopf

Ansprechzeit bei Konzentrationsveränderungen bieten. Der Aufnehmerkopf wurde mittig in den Gasfluss eingeschraubt und das vom Hersteller geforderte freizuhaltende Volumen von 8 mm Durchmesser und 2 mm Höhe vor dem Aufnehmerkopf des WLD wurde eingehalten (siehe Abb. 23). In Abb. 22 kann man den Hohlraum vor dem Sensorkopf erkennen (roter Kreis). Bei Testmessungen verbesserte sich die Ansprechzeit bei Konzentrationsänderung des Gasgemisches so von ca. 15-20 Sekunden auf 5-10 Sekunden (bis zur Spannungs-Stabilisierung).

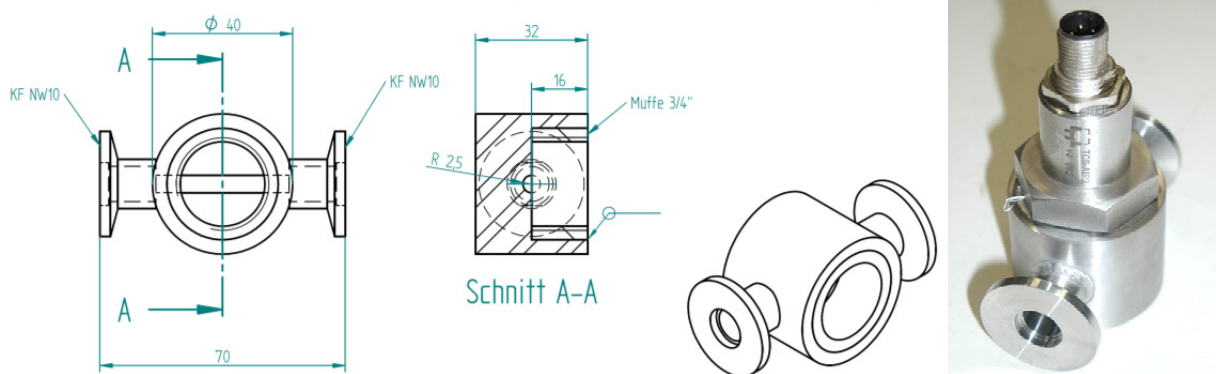


Abb. 23: Zeichnung des Adapters (Fa. Novotek) mit Bemaßung sowie fertiger Adapter mit WLD

Eine weitere Beobachtung bei den Testmessungen war die Notwendigkeit des Aufwärmens der Messschaltung. Wurde das Netzteil an den Strom angeschlossen, mussten etwa 15 Minuten vergehen, ehe sich die Leerlaufspannung der WLDs stabilisierte und die Messungen ohne Drift der Spannungswerte durchgeführt werden konnten.

3.5 Anpassung des Teststandes

a) Montage WLDs in Gasleitungen → Adapter, Stromzufuhr

Die Versuchszelle wurde mit den WLD-Adaptern über Swagelok®-Edelstahl-Gasleitungen (Querschnitt 4 mm) verbunden, welche mit Glasfaser-Dämmmaterial gedämmt wurde. Die Versuchszelle wurde ebenfalls gedämmt.

Angeschlossen wurden die vier WLDs an eine Schaltungselektronik, welche wiederum mit einem 24V DC-Netzteil im Teststand verbunden war.

b) (externe) Spannungsmessung

An einem zusätzlichen PC erfolgte die externe Spannungsmessung. Als Spannungsmessgerät wurde ein Daten-Logger (Agilent® 34972A LXI Data Acquisition) verwendet, zusammen mit der Software BenchLink® Data Logger 3 (v. 4.3.00), welche eine Auswertung der Spannungsdaten im Excel-Format (*.csv) ermöglichte. Der Daten-Logger wurde mit einer 20-Kanal-Relais-Multiplexer-Karte versehen, die die Spannungsmessung der vier WLD übernimmt.

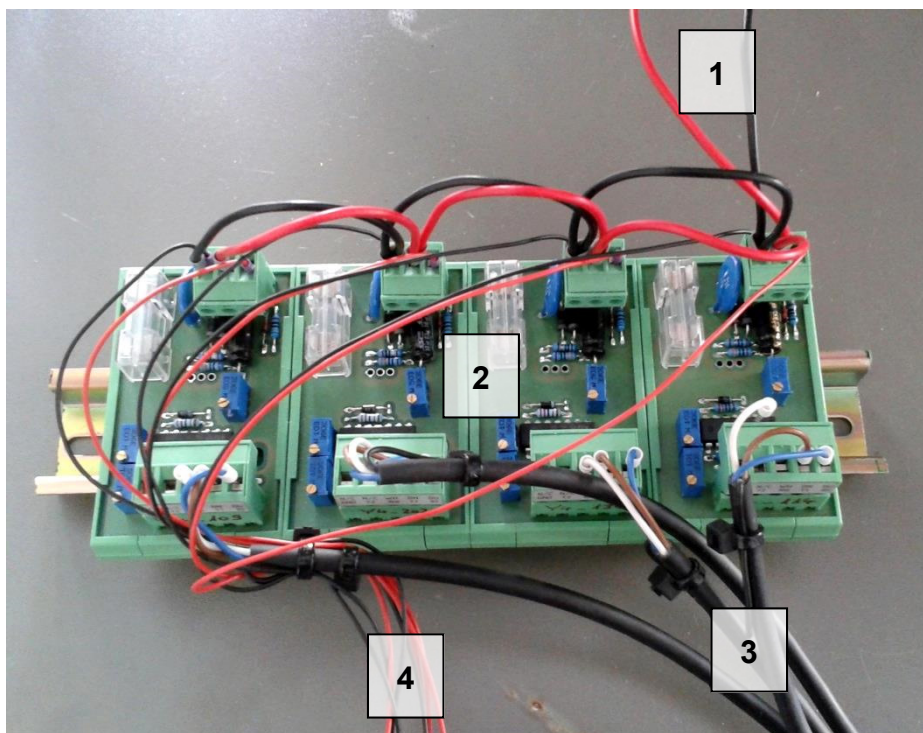


Abb. 24: Steuerelektronik für WLDs (1: 24V DC Stromzufuhr; 2: Steuerelemente für WLDs; 3: Anschlussleitungen der WLDs; 4: Signalausgang für Spannungsmessung)

c) Anpassung MFCs an Gasflüsse

Da die Testmessungen aus 3.2 c) Gasflüsse von 500-2000 ml/min ergeben haben, mussten Mass-Flow-Controller am Teststand für diesen Messbereich angepasst werden. Es wurden jeweils ein MFC mit 2000 ml/min für Wasserstoff und Sauerstoff sowie zwei MFCs (2000 und 3000 ml/min) für Stickstoff verbaut.

4 Bestimmung der Permeabilitäten und Diffusionskoeffizienten von Gasdiffusions-Materialien

Der zweite Teil dieser Bachelorarbeit beschäftigt sich mit der eigentlichen Durchführung der Messungen, um die Funktionalität des Teststandes unter Beweis zu stellen. An deren Ende sollen Werte für die Permeabilität und das Diffusionsverhalten der verschiedenen GDL stehen. Diese stellen notwendige Parameter zum Beispiel für die Simulation von Brennstoffzellen dar.

Tab. 4: Übersicht über die untersuchten Gasdiffusions-Materialien „Sigracet® Gas Diffusion Media“ von SGL Group - THE CARBON COMPANY

GDL Bezeichnung	Flächengewicht in g/m²	Dicke (Herstellerangabe) in µm	Dicke (eigene Messung) in µm	Dicke (für Berechnung) in µm
24 BA	54 ± 10	190 ± 30	180-190	185
24 BC	105 ± 10	235 ± 20	210-225	220
28 BC	105,9 ± 3,6	248 ± 10	235-240	235
IMPALA #25	74	222	220-225	220
IMPALA #26	78	220	205-220	215

4.1 Messung Permeabilitäten

Wie in 3.1 beschrieben, muss bei vorgegebenem Fluss Q und vorgegebener Durchflussfläche A der auftretende Differenzdruck Δp vor und nach der GDL gemessen werden, um dann mit Formel (2.9) die Permeabilität K berechnen zu können. Die Dicke L der GDL und Viskosität η des jeweiligen Messgases sind als konstant anzusehen.

4.1.1 Vorbereitung

- GDL Silikon + Klebefolie
- Verrohrung anpassen
- Temperatur einstellen
- Differenzdruck Ruhezustand messen (Δp_0)
- Einschrauben GDL in Versuchszelle

Die Vorbereitungen des Versuches bestehen zuerst in der Präparation der GDL. Diese wird so mit dem Silikon-Dichtmittel bestrichen und imprägniert, dass nur die Durchflussfläche frei bleibt. Zur zusätzlichen Stabilisierung sowie Abdichtung gegenüber Gasdurchfluss wird sie nach Trocknung des Dichtmittels mit Klebefolie beklebt, bei der die Durchflussfläche ausgeschnitten wurde. Die Durchflussfläche beträgt bei GDL mit MPL ca. 9 mm x 9 mm, bei GDL ohne MPL ca. 4 mm x 4 mm.

Des Weiteren wird die Verrohrung angepasst. Da nur ein Gas-Durchfluss erwünscht ist, werden ein Eingang sowie ein Ausgang der Versuchszelle verschlossen. Je nachdem, mit welchem Gas die Permeabilität gemessen wird, wird der Wasserstoff- oder Sauerstoff-Eingang aktiviert.

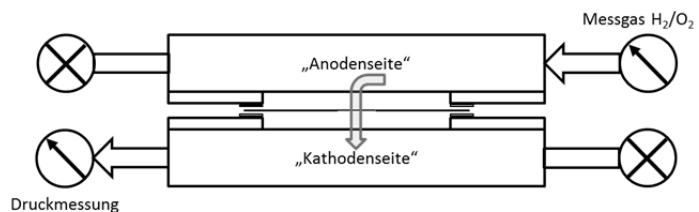


Abb. 25: Schematischer Aufbau der Versuchszelle mit Verschluss zweier Gas-Anschlüsse

Außerdem muss die Versuchszelle auf die gewünschten 80°C aufgeheizt werden. Dies erfolgt mit Hilfe der Heizpads.

Entscheidend für die Messgenauigkeit ist zudem die Sicherstellung der Dichtigkeit des Teststandes. Diese wird überprüft, indem der Versuchsaufbau ohne GDL aufgebaut wird und das System unter Druck gesetzt wird (ca. 500 mbar Überdruck). Bleibt der Druck stabil (bzw. fällt langsam ab, ~ 1 mbar/s), können die Messungen durchgeführt werden.

Vor Beginn der Messungen muss der Differenzdruck im Ruhezustand gemessen werden. Dieser muss später vom abgelesenen Differenzdruck abgezogen werden.

Schließlich wird die vorbereitete GDL mit einem Anzugsdrehmoment von 3 Nm in die Versuchszelle eingeschraubt.

4.1.2 Durchführung

- Gasflüsse Q_{H_2} bzw. Q_{O_2} einstellen, Differenzdruck ablesen

Je nachdem, mit welchem Gas die Permeabilität gemessen wird, wurde der gewünschte Gasfluss Q_{H_2} bzw. Q_{O_2} eingestellt und der Differenzdruck nach Stabilisierung des Wertes abgelesen und notiert.

Für die statistische Genauigkeit werden verschiedene Gasflüsse eingestellt und der Differenzdruck gemessen. Möglichst hohe Differenzdrücke ergeben genauere Messungen, da die Genauigkeit der Differenzdruckmesser laut Hersteller ± 5 mbar beträgt (siehe Tab. 3). Werte über 100 mbar sind jedoch zu vermeiden, da dann die GDL beschädigt werden könnte.

Es ist außerdem darauf zu achten, dass nach Wechsel des Messgases von Sauerstoff auf Wasserstoff (bzw. umgekehrt) erst eine Weile gewartet wird, sodass Reste des unerwünschten Gases ausgespült werden. Die Spülung lässt sich am Wert des Differenzdruckes mitverfolgen: hat sich dieser stabilisiert, ist das unerwünschte Gas entfernt.

4.1.3 Fehlerquellen und Problemstellungen

Bei der Durchführung sind folgende potentiellen Fehlerquellen am Versuchsaufbau beobachtet worden:

1. Die Sicherstellung der Dichtigkeit des Messstandes ist entscheidend für die Genauigkeit des Differenzdruckes. Bei Gasleitungen aus Kunststoff ist aufgefallen, dass diese durch die Bewegungen beim Auf- und Zuschrauben sowie Ein- und Ausbau der GDL auf Dauer undicht werden und somit häufig überprüft werden müssen.
2. Das Differenzdruck-Messverfahren birgt Fehler: Aufgrund der Genauigkeit laut Hersteller von ± 5 mbar ist bei niedrigen Differenzdrücken der Fehler hoch.
3. Die Berechnung der Durchflussfläche auf der GDL ist fehlerbehaftet, da das Ausmessen per Schiebelehre sowie die Imprägnierung der GDL Ungenauigkeiten hervorbringt. Bei der Imprägnierung fällt nach Trocknung eine kleiner „Hof“ auf, da Silikon-Dichtmittel beim Trocknungsvorgang in die Durchflussfläche hinein „kriecht“.

4. Es wird eine Veränderung der Eigenschaften der GDL aufgrund der Aufheizung auf 80°C vermutet (siehe Abb. 28, Messwerte SGL 24 BC).

Die Diskussion der Fehlerquellen und Verbesserungsvorschläge erfolgen in 5.2.

4.2 Messung Diffusionskoeffizienten

Wie in 3.1 beschrieben, wird bei vorgegebenem Fluss Q auf Vorder- und Rückseite der GDL ohne Differenzdruck mit Hilfe der WLD die diffundierte Menge an Messgas im Referenzgasstrom gemessen und damit die Stoffmengenkonzentration anhand einer vorher durchgeführten Kalibrierung bestimmt. Mit diesem Messwert kann mit Formel (2.19) bei konstantem Fluss Q , konstanter Fläche A und Dicke L die Diffusionskonstante berechnet werden.

4.2.1 Vorbereitung

- GDL Silikon + Klebefolie
- Verrohrung anpassen
- Temperatur einstellen
- Spannungsmesser anschließen und konfigurieren
- Kalibrierung WLD

Wie schon in 4.1.1 bei der Vorbereitung der Permeabilitätsmessungen, müssen die GDL auch für die Messungen der Diffusionskoeffizienten entsprechend präpariert werden: Imprägnierung der GDL

mit Silikon-Dichtmittel unter Freilassung einer Diffusionsfläche und Stabilisierung sowie zusätzliches Abdichten der GDL mit Klebefolie. Die Diffusionsfläche beträgt ca. 10 mm x 10 mm, wobei

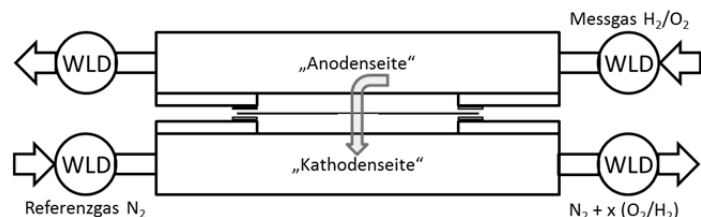


Abb. 26: Schematischer Aufbau mit parallelem Gasfluss

zu erwähnen ist, dass bei den

Diffusionsmessungen die Größe der Fläche nicht so entscheidend wie bei den Permeabilitätsmessungen ist, da kein Differenzdruck entstehen muss. Im Gegenteil, dieser ist sogar unerwünscht und muss verhindert werden, da Diffusion ohne Druckdifferenz stattfindet (vgl. 2.2.3). Nach Trocknung des Silikon-Dichtmittels wird die GDL in die Versuchszelle eingeschraubt (Anzugsdrehmoment 3 Nm).

Außerdem muss die Verrohrung angepasst werden. Im Unterschied zu den Permeabilitätsmessungen müssen keine Gasanschlüsse verschlossen werden, sondern es muss ein paralleler Gasfluss hergestellt werden; die Versuchszelle wird so angeschlossen, dass auf der einen Seite der GDL das Messgas H_2 oder O_2 sowie auf der anderen Seite das Referenzgas N_2 vorbeiströmen kann (siehe Abb. 29).

Ebenfalls wie schon bei den Permeabilitätsmessungen muss die Versuchszelle auf die erwünschte Temperatur von $80^\circ C$ aufgeheizt werden.

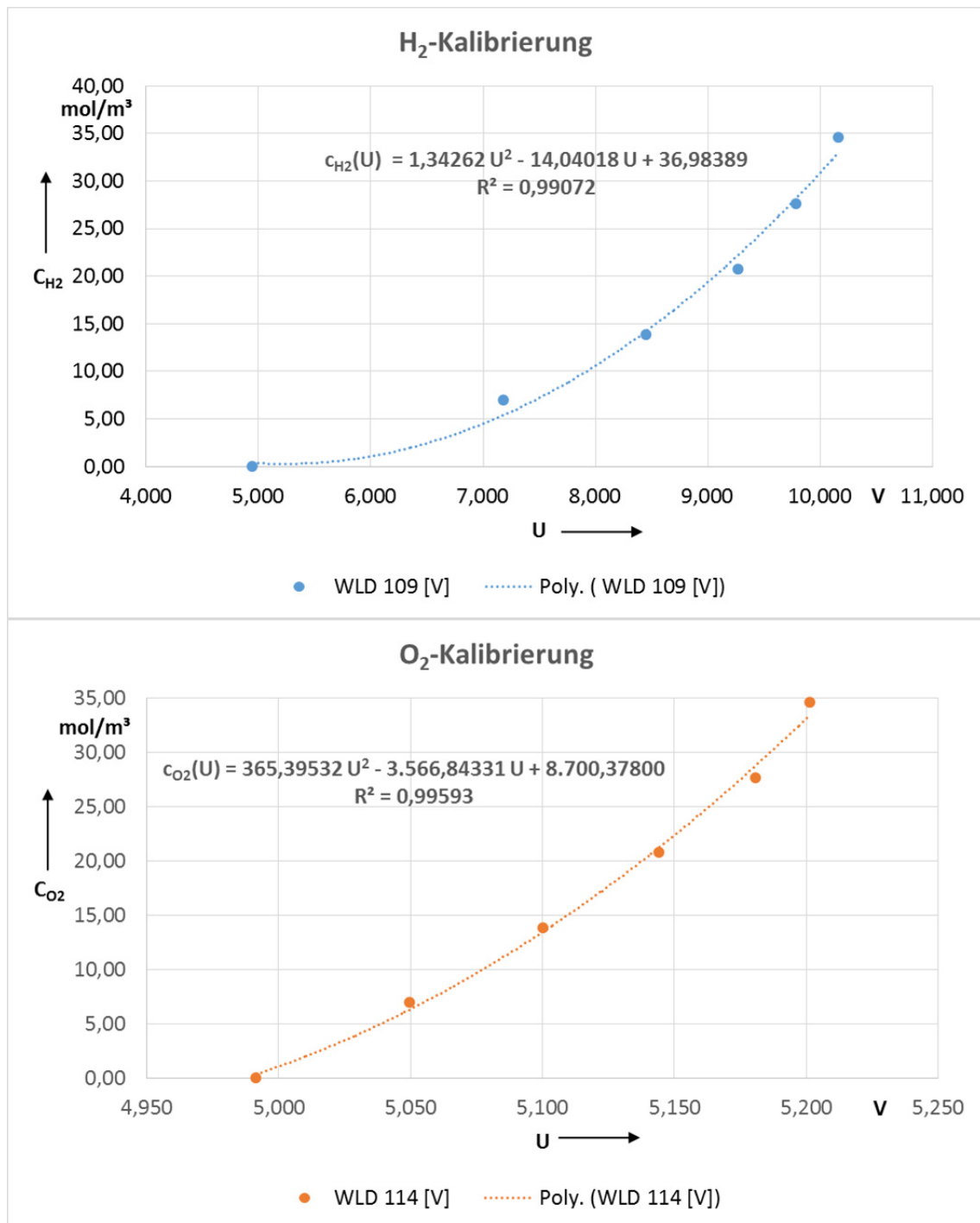


Abb. 27: Kalibrierungskurven für Wasserstoff und Sauerstoff

Neu hinzu kommt die Konfiguration der Spannungsmessung (Technische Daten siehe 2.3, Tab. 3). Da bei der Diffusionsmessung die WLD die Rolle der Detektion der Gase übernehmen, müssen diese für die späteren Messungen kalibriert werden. Dazu muss das Spannungsmessgerät verbunden werden - zum einen über USB-Anschluss mit einem Laptop mit Mess-Software, zum anderen über den Multiplexer mit den vier WLD. Die Mess-Software wurde für die Kalibrierungen so konfiguriert, dass für jede eingestellte Stoffmengenkonzentration O₂ bzw. H₂ im Referenzgas N₂ (Fluss $Q_{ges} = 500 \text{ ml/min} = \text{konst.}$) nach Einstellung stationärer Verhältnisse

zehn Messungen in Abständen von einer Sekunde aufgenommen wurden (Rauschen der Spannungswerte). In einer Excel-Datei wurden diese Messwerte gespeichert, deren Mittelwert gebildet und so die Kalibrierungskurve als Polynom der 2. Ordnung erstellt.

Für die Diffusionsmessungen wurde die Mess-Software so eingestellt, dass für 45 Minuten alle 2 Sekunden die Spannungen aufgenommen wurden. Mit dieser Langzeitmessung konnte der Verlauf der Spannungen grafisch dargestellt und die Stabilisierung der Spannung mitverfolgt werden, bis sich stationäre Verhältnisse eingestellt haben an dem WLD, der den Diffusions-Abgasstrom gemessen hat (Referenzgas + diffundiertes Messgas).

4.2.2 Durchführung

- Gasflüsse einstellen (**kein** Differenzdruck!)
- Spannungsmessung starten mit Agilent® Data Logger
- stationäre Verhältnisse abwarten (→ Langzeit-Spannungsmessung)

Zur Durchführung der Diffusionsmessungen müssen Messgas- und Referenzgasstrom eingestellt werden. Es wird mit Flüssen von $Q_{N_2}=Q_{H_2}=Q_{O_2}=500$ ml/min gemessen (entsprechend der Flüsse bei der Kalibrierung). Wichtig ist, dass kein Differenzdruck zwischen Vorder- und Rückseite der GDL entsteht, da dieser zusätzlichen Gastransport hervorrufen und die Diffusionswerte verfälschen würde. Zum Teil wurden die Flüsse etwas höher oder niedriger eingestellt (± 100 ml/min), um den Differenzdruck auszugleichen (siehe 0).

Nachdem die Flüsse eingestellt sind, kann mit der Langzeitmessung begonnen werden. Dazu wird die Spannungsmessung gestartet. Nach Ablauf der eingestellten Messzeit kann mit Hilfe des Excel-Files der Spannungsverlauf grafisch dargestellt werden und der Spannungswert des WLD im Diffusions-Abgasstrom ermittelt werden (Mittelwert-Bildung).

Bei den Diffusionsmessungen ist zu beachten, dass nach Wechsel des Messgases der Versuchsaufbau vorher gründlich mit Stickstoffgas gespült werden muss, um Reste des unerwünschten Gases zu entfernen.

4.2.3 Fehlerquellen und Problemstellungen

Zusätzlich zu den bereits beobachteten Fehlerquellen bei den Permeabilitätsmessungen (siehe 4.1.3) wie Bestimmung der Diffusionsfläche mit Schiebelehre, Imprägnierung der GDL mit „Hof“, Veränderung der GDL-Eigenschaften bei 80°C sowie Sicherstellung Dichtigkeit des Versuchsaufbaus sind noch weitere Fehlerquellen bei den Diffusionsmessungen aufgefallen.

1. Die Kalibrierung machte anfangs Schwierigkeiten, da sich die Gase nicht ausreichend mischten und sich so fehlerhafte Spannungswerte ergaben. Aufgefallen ist dieses Problem dadurch, dass trotz Beimischung von Stickstoffgas die Spannungswerte unrealistisch hoch waren (Spannungswert 100% N₂ ~5V, 100% H₂ ~10V). Nach Umbau der Verrohrung (Einbau von T-Stücken und Winkeln zur Erhöhung der Turbulenzen im Gasstrom) ergaben sich eine gründlichere Vermischung und gute Kalibrierungskurven.
2. Die Genauigkeit der Differenzdruckmessung machte auch bei den Diffusionsmessungen Probleme: Um herausfinden zu können, ob durch die parallele Gasführung Druckdifferenzen auftreten, reicht die Differenzdruckmessung mit einer Genauigkeit von ± 5 mbar nicht aus. Dadurch kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei der Diffusionsmessung nicht auch ein Gastransport aufgrund des Differenzdruckes auftritt.

Die Diskussion der Fehlerquellen und Verbesserungsvorschläge erfolgen in 5.3.

4.3 Fehlerberechnung allgemein

Bei der Berechnung der Permeabilitäten und Diffusionskonstanten sind die einzelnen Variablen der Formeln fehlerbehaftet. Um nun die systematische Genauigkeit des berechneten Wertes festlegen und so Schwachstellen am Versuchsaufbau lokalisieren zu können, muss eine Fehlerberechnung vorgenommen werden.

a) Standardabweichung der Messgröße

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (4.21)$$

Hierbei steht σ für die Standardabweichung, x_i für den Messwert i und \bar{x} für den Mittelwert der Messwerte x_i .

b) Abschätzung Messfehler

Bei gemessenen Größen wie z.B. der Durchflussfläche A der GDL wird der Fehler abgeschätzt ($\sigma_A \sim \dots$).

c) Herstellerangabe Messfehler

Bei Herstellerangaben zum Messfehler wird diese übernommen, z.B. beträgt der Fehler bei den MFC 1% des Maximaldurchflusses: $\sigma_{2000\text{ml}} = 20 \text{ ml}$.

d) Fehlerfortpflanzung

Die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung fasst die einzelnen systematischen Fehler der Messgrößen zusammen und gibt die systematische Genauigkeit des berechneten Wertes wieder:

$$\sigma_{f(m_i)} = \sqrt{\left(\frac{\partial f(m_i)}{\partial m_1}\right)^2 \sigma_{m_1}^2 + \dots + \left(\frac{\partial f(m_i)}{\partial m_n}\right)^2 \sigma_{m_n}^2} \quad (4.22)$$

Dabei wird die Formel zur Berechnung der gesuchten Koeffizienten jeweils nach der fehlerbehafteten Messgröße abgeleitet und in die obige Formel eingesetzt.

Durch diese Fehlerbetrachtung lässt sich feststellen, an welcher technischen Komponente der Versuchsaufbau Schwachstellen aufweist.

Im Folgenden eine Übersicht über die systematischen Fehlerwerte der einzelnen Variablen:

Tab. 5: Zusammenfassung der systematischen Fehlerwerte

Variable	Bezeichnung	Fehlerwert	Hinweis
A	Durchflussfläche, Diffusionsfläche	$\pm 6,36\text{E-}06 \text{ m}^2$	Abschätzung mit Schiebelehre, $\pm 0,7\text{mm}$ pro Seitenfläche
c_{R}^0	Stoffmengen- konzentration (reines Messgas)	± 0	Berechnung mit Stoffkonstanten $c_{\text{R},i} = \frac{\rho_i}{M_i}$ Dichte temperaturabhängig, Berechnung mit Gesetz f. id. Gase im Rahmen dieser Fehlerrechnung als hinreichend genau angesehen
c_{R}^*	Stoffmengen- konzentration (Messwert)	$\pm 0,93\%$ (H_2) $\pm 0,41\%$ (O_2)	Angabe anhand Bestimmtheitsmaß der Kalibrierungskurven
L	Dicke GDL	$\pm 1\text{E-}06 \text{ m}$	Herstellerangabe
p	Druck	$\pm 5 \text{ mbar}$	Herstellerangabe, Abschätzung für Messbereich $< 500 \text{ mbar}$
Q	Fluss (MFC)	$\pm 3,33\text{E-}07 \text{ m}^3/\text{s}$	Herstellerangabe
U	Spannung	$\pm < 0,001 \text{ V}$	Abschätzung anhand Standardabweichung und Herstellerangabe
η	Viskosität	$\pm < 1,4\%$	Berechnung Temperaturabhängigkeit mit Modell (Weiß, 1986) Ungenauigkeit von Pt100- Sensoren als vernachlässigbar klein angesehen

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Anpassung Teststand

Um den Teststand entsprechend anzupassen und damit Permeabilitätszahlen sowie Diffusionskoeffizienten messen zu können, waren einige Vorbereitungen notwendig. Durch Experimente und Versuche wurden schrittweise Erfahrungen gemacht, um dann entsprechende Anpassungen und Verbesserungen vornehmen zu können, bis das gewünschte Ergebnis erreicht wurde.

Die GDL stellte dabei das zentrale Element dar, um das es bei den Versuchen ging. Die Materialsuche für Silikon-Dichtmittel mit den gewünschten Eigenschaften nahm einige Zeit in Anspruch. Das ausgewählte Material von XIAMETER RTV-3110 wies schließlich die besten Eigenschaften auf. Es wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem das Material zeitoptimiert mit einer Metallspachtel aufgetragen werden konnte und dank des Katalysators XIAMETER 3110S BASE innerhalb von 12 Stunden bis zur gewünschten Festigkeit aushärtete. Um Material zu sparen und die Vorbereitungszeit zu verkürzen, wurde das Silikon nur im unmittelbaren Umfeld der Gas-Durchflussfläche aufgetragen, um dieses zu imprägnieren und so in-plane-Gastransport zu verhindern.

Durch Versuche mit dem Dichtigkeits-Teststand, bei denen es um die Festlegung der Gas-Durchflussfläche ging, wurde ein Problem mit der Widerstandsfähigkeit der GDL gegenüber Differenzdrücken erkannt. Behoben wurde dies durch Aufbringen einer Klebefolie, die zum einen die mechanische Stabilität der GDL verbesserte, zerstörungsfreien Ein- und Ausbau der GDL ermöglichte sowie positiven Einfluss auf die Dichtigkeit nahm.

Die Versuchszelle hielt nach Einspannen der GDL in VITON®-Dichtgummi (Stichwort „Sandwich“) einem Überdruck von 2 bar stand, außerdem konnte dank des flexibel zuschneidbaren VITON®-Materials ein variables Flow Field ohne Mäander-Struktur hergestellt werden. Mit zwei selbstklebenden Heizpads war es möglich, die Versuchszelle auf die gewünschten 80°C aufzuheizen. Die Versuchszelle wurde dann mit Edelstahl-Gasleitungen am Teststand angeschlossen.

Für die Diffusionsmessungen war es notwendig, WLD in den Gasfluss einzubringen, um die diffundierten Gase nachweisen zu können. Zusammen mit einem Mitarbeiter der Firma Novotek wurde ein Adapterstück entworfen und gefertigt, welches sehr gute Ansprechzeiten und eine hohe Genauigkeit beim Gas-Nachweis aufwies.

Die Spannungsmessung und –aufzeichnung der vier WLD erfolgte mit einem Daten-Logger *Agilent® 34972A LXI Data Acquisition* sowie der Mess-Software *BenchLink® Data Logger 3*, welche eine Daten-Auswertung mit Excel ermöglichte.

Für die Permeabilitätsmessungen musste der Differenzdruck vor und nach der GDL gemessen werden. Dafür wurden Differenzdruckmesser *Rosemount® 3051 CD3* verwendet, welche in die Teststand-Software eingebunden wurden und eine unkomplizierte Messung ermöglichten.

Für die Messungen waren Gasflüsse der Messgase Wasserstoff und Sauerstoff sowie des Referenzgases Stickstoff von maximal 2000 ml/min notwendig. Dafür wurden MFC in den Teststand integriert, die eine hohe Genauigkeit aufwiesen.

Mit der Fertigstellung des Versuchsaufbaus nach theoretischen Überlegungen war der erste Teil der Bachelorarbeit beendet. Ziel der folgenden Messungen war es, die Funktionalität unter Beweis zu stellen und das Prinzip zu überprüfen. Die systematische Fehlererwartung für diese Messgrößen lag bei 50%.

5.2 Messung der Permeabilitäten

Mit den Messergebnissen aus 4.1 und der Formel (2.9) konnten die Permeabilitäten der einzelnen Gasdiffusions-Materialien bei der jeweiligen Temperatur berechnet werden. Die Werte für die Viskositäten wurden nach Formel (2.10) berechnet:

Tab. 6: Werte für die Viskositäten bei T= 20°C, 25°C und 80°C

Stoff	$\eta_{20^\circ\text{C}, 1\text{bar}}$ in μPa	$\eta_{25^\circ\text{C}, 1\text{bar}}$ in μPa	$\eta_{80^\circ\text{C}, 1\text{bar}}$ in μPa
Sauerstoff O ₂	20,29	20,55	23,24
Wasserstoff H ₂	8,77	8,84	9,96

Die Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen sind im Folgenden zusammengefasst, zuerst für T=25°C, dann für T=80°C:

Tab. 7: Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen bei T=25°C mit Fehlerangabe

Material	SGL 24 BA	SGL 24 BC	SGL 28 BC	SGL IMPALA #25	SGL IMPALA #26
T=25°C					
Flächengewicht in g/m ²	54 ± 10	105 ± 10	105,9 ± 3,6	74	78
Dicke L (für Berechnung) in μm	185	220	235	220	215
Permeabilität K _{O2}	2,047 ± 54%	0,022 ± 11%	0,298 ± 11%	0,021 ± 10%	0,044 ± 11%
K _i in Darcy					
K _{H2}	7,664 ± 99%	0,029 ± 11%	0,965 ± 63%	0,034 ± 9%	0,068 ± 12%

Tab. 8: Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen bei T=80°C mit Fehlerangabe (Auswahl Messergebnis mit kleinstem Fehlerwert)

Material T=80°C	SGL 24 BA	SGL 24 BC	SGL 28 BC	SGL IMPALA #25	SGL IMPALA #26
Flächengewicht in g/m ²	54 ± 10	105 ± 10	105,9 ± 3,6	74	78
Dicke (für Berechnung) L in µm	185	220	235	220	215
Permeabilität K _i in Darcy	K _{O₂} 1,381 ± 47%	0,020 ± 17%	0,323 ± 12%	0,022 ± 13%	0,046 ± 17%
	K _{H₂} 3,915 ± 64%	0,027 ± 12%	0,986 ± 69%	0,037 ± 15%	0,070 ± 17%

Permeabilität-Vergleichswerte von früheren Messungen sind nicht vorhanden, da die Materialien teilweise im Rahmen des Projektes IMPALA neu entwickelt wurden. Jedoch werden in der Literatur Werte für Permeabilitäten von GDL im Bereich von 10-15 Darcy und von GDL mit MPL im Bereich von 0,1-0,3 Darcy genannt. Die hier gemessenen Werte liegen in diesen Bereichen und sind damit als plausibel anzusehen.

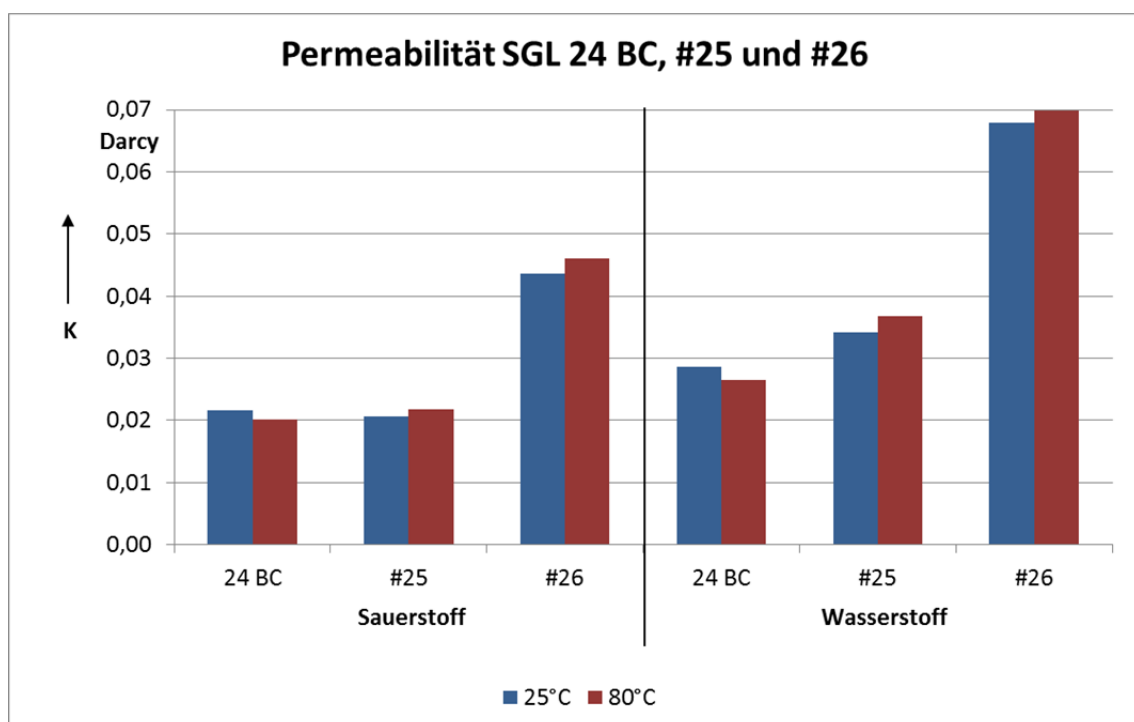


Abb. 28: Grafische Auswertung der Permeabilitäten K von SGL 24 BC, #25 und #26

Die Permeabilitäten liegen für die Materialien SGL 24 BC, #25 und #26 im Bereich von 0,02-0,07 Darcy, für SGL 24 BA und 28 BC im Bereich 0,3-8 Darcy.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Permeabilitäten für Wasserstoff durchweg höher als für Sauerstoff sind. Wie in Tab. 9 ersichtlich, liegt der Faktor zwischen 1,5 bis 3,7 und ist vergleichbar bei $T=25^{\circ}\text{C}$ und 80°C . Diese Beobachtung ist aufgrund der

Viskositätsunterschiede ($\eta_{\text{H}_2,80^{\circ}\text{C}}=23,240 \text{ } \mu\text{Pa} < \eta_{\text{O}_2,80^{\circ}\text{C}}=9,965 \text{ } \mu\text{Pa}$) auch zu erwarten. Die kleineren Wasserstoffmoleküle benötigen eine geringere mechanische Kraft (Druck), um die Poren der GDL zu durchdringen.

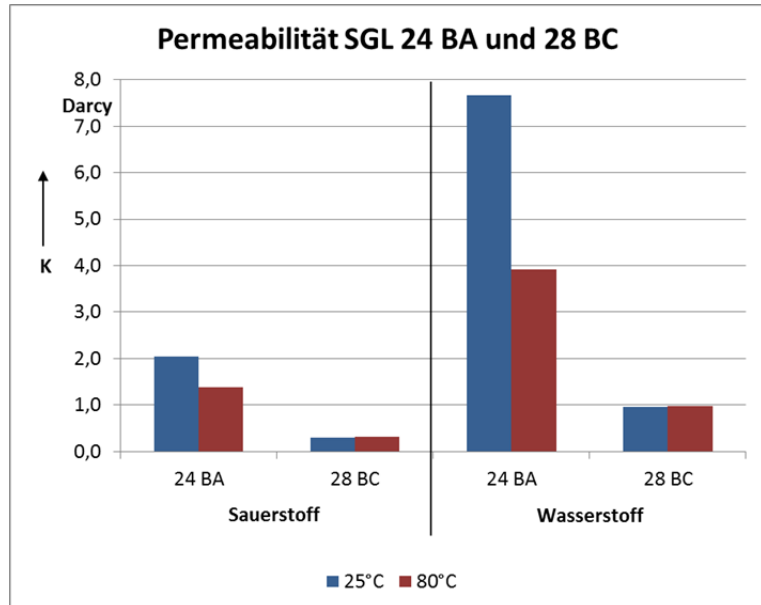


Abb. 29: Grafische Auswertung der Permeabilitäten K von SGL 24 BA und 28 BC

Tab. 9: Verhältnisse der Permeabilitäten von Wasserstoff zu Sauerstoff

Material	SGL 24 BA	SGL 24 BC	SGL 28 BC	SGL IMPALA #25	SGL IMPALA #26
$K_{\text{H}_2}/K_{\text{O}_2}$ $T=25^{\circ}\text{C}$	3,7	1,3	3,2	1,7	1,6
$K_{\text{H}_2}/K_{\text{O}_2}$ $T=80^{\circ}\text{C}$	2,8	1,3	3,1	1,7	1,5

Ohne Beschichtung der GDL durch eine MPL steigt die Permeabilität deutlich an (siehe SGL 24 BA), da die Kohlefaserstruktur der GDL eine geringere Dichte als die Graphit- und PTFE-Partikel-Struktur der MPL.

Bei Messung der Permeabilitäten bei 80°C sollte von einer Erniedrigung der Permeabilitätswerte ausgegangen werden, da die Brownsche Teilchenbewegung zunimmt und die Gase viskoser werden. Wie man bei Auswertung der Ergebnisse aber erkennen kann, ist dies nicht immer der Fall. Eine mögliche Erklärung kann in einer Umstrukturierung der Materialien durch Erweichen einer Materialkomponente bei Erhitzung auf 80°C gefunden werden. Zum Nachweis dieser Vermutung erfordert es genauere Untersuchungen z.B. mit einem Raster-Elektronenmikroskop. Das ist aber nicht mehr Teil dieser Bachelorarbeit.

Tab. 10: Übersicht über Fehlerwerte für die einzelnen Variablen bei T=80°C

Material T=80°C		SGL 24 BA	SGL 24 BC	SGL 28 BC	SGL IMPALA #25	SGL IMPALA #26
Permeabilität K_i in Darcy	K_{O_2}	1,381	0,020	0,323	0,022	0,046
	K_{H_2}	3,915	0,027	0,986	0,037	0,070
Fehler gesamt $\sigma_{ges,i}$ in Darcy	σ_{ges,O_2}	0,651	0,003	0,040	0,003	0,008
	σ_{ges,H_2}	2,496	0,003	0,682	0,006	0,012
Fehler Fluss Q $\sigma_{Q,i}$ in Darcy	σ_{Q,O_2}	0,014	0,003	0,004	0,002	0,005
	σ_{Q,H_2}	0,039	0,001	0,011	0,002	0,002
Fehler Dicke L $\sigma_{L,i}$ in Darcy	σ_{L,O_2}	0,007	0,000	0,002	0,000	0,000
	σ_{L,H_2}	0,021	0,000	0,005	0,000	0,000
Fehler Fläche A $\sigma_{A,i}$ in Darcy	σ_{A,O_2}	0,644	0,001	0,025	0,001	0,003
	σ_{A,H_2}	1,825	0,002	0,123	0,002	0,005
Fehler Differenzdruck Δp $\sigma_{p,i}$ in Darcy	σ_{p,O_2}	0,091	0,001	0,031	0,001	0,006
	σ_{p,H_2}	1,702	0,002	0,678	0,005	0,010

Die systematische Fehlererwartung von 50% wurde bei den Materialien SGL 24 BC, #25 und #26 immer unterschritten, bei den Materialien SGL 24 BA und 28 BC jedoch zum Teil deutlich überschritten, insbesondere für Wasserstoff aufgrund des hohen systematischen Fehlers bei der Differenzdruckmessung (siehe kursive Werte in Tab. 10).

SGL 24 BA			A= 3,4 x 3,5 mm		T= 25° C		D= 185 µm	
Sauerstoff			Fehlerberechnung					
Q _{O₂} in ml/min	Δp in mbar	K _{O₂} in Darcy	%	σ _{ges}	σ _Q	σ _L	σ _A	σ _p
500	6	4,4362	99%	4,3963	0,1774	0,0240	2,3724	3,6969
1000	18	2,9575	60%	1,7833	0,0591	0,0160	1,5816	0,8215
1500	33	2,4198	56%	1,3454	0,0323	0,0131	1,2941	0,3666
2000	52	2,0475	54%	1,1128	0,0205	0,0111	1,0950	0,1969
Wasserstoff			Fehlerberechnung					
Q _{H₂} in mL/min	Δp in mbar	K _{H₂} in Darcy	%	σ _{ges}	σ _Q	σ _L	σ _A	σ _p
400	0,5	18,3929	1001%	184,1946	0,9196	0,0994	9,8363	183,9294
800	1,5	12,2620	338%	41,3971	0,3065	0,0663	6,5575	40,8732
1200	3	9,1965	175%	16,0980	0,1533	0,0497	4,9182	15,3275
1600	4,5	8,1746	123%	10,0809	0,1022	0,0442	4,3717	9,0829
2000	6	7,6637	99%	7,5889	0,0766	0,0414	4,0985	6,3864

Abb. 30: Exemplarisches Beispiel für hohe Fehlerwerte bei niedrigen Differenzdrücken (hier: SGL 24 BA)

Ursache dessen ist der Messbereich der Druckmessumformer *Rosemount® 3051 CD3* von ±2500 mbar. Bis 500 mbar beträgt die Genauigkeit laut Hersteller 0,04%. Da die Permeabilitätsmessungen aufgrund der Stabilität der GDL nur bis Druckdifferenzen von 100 mbar durchgeführt werden können, ist der Fehlerwert deutlich höher. Bei der Fehlerberechnung wurde von einer Genauigkeit von ±5 mbar ausgegangen. Das ruft bei niedrigen Differenzdrücken bei den offeneren GDL-Materialien extrem hohe Fehlerwerte hervor, gerade bei Messungen mit Wasserstoff, da dort der Differenzdruck aufgrund der geringen Molekülgröße nochmals geringer wird (siehe Abb. 30). Für die Ergebnisübersicht wurden daher die Messergebnisse ausgewählt, die den geringsten Fehlerwert aufwiesen.

Eine Lösung des Problems wird durch den Einbau von Druckmessumformern mit kleinerem Messbereich erwartet, wie zum Beispiel *Rosemount® 3051 CD2* mit einem Messbereich von ±623mbar (Genauigkeit 0,04%). Weitere Verbesserungen wäre der Anschluss der Messgeräte direkt an den Ein- und Ausgängen der Versuchszelle, damit etwaige Undichtigkeiten der Rohrleitungen umgangen werden.

Auch die Flächenberechnung beinhaltet einen hohen Fehlerwert. Bei der Imprägnierung der GDL entsteht beim Trocknungsvorgang ein kleiner „Hof“, der als dicht gegenüber Gasfluss anzusehen ist und beim Ausmessen der Fläche mit einer Schiebelehre berücksichtigt werden muss. Eine Verbesserung der Flächenberechnung würde zum Beispiel ein digitales Ausmessen bringen (Einscannen der imprägnierten GDL und Ausmessen der Fläche mit einem Bildbearbeitungsprogramm o.ä.).

5.3 Messung der Diffusionskoeffizienten

Für die Auswertung der Ergebnisse der Diffusionsmessungen war eine vorherige Kalibrierung der WLD notwendig. Die gemessenen Spannungen für die verschiedenen Stoffmengenkonzentrationen der Messgase Sauerstoff bzw. Wasserstoff gemischt mit dem Referenzgas Stickstoff wurden grafisch ausgewertet und die Kalibrierungsgleichung als Polynom 2. Ordnung ermittelt.

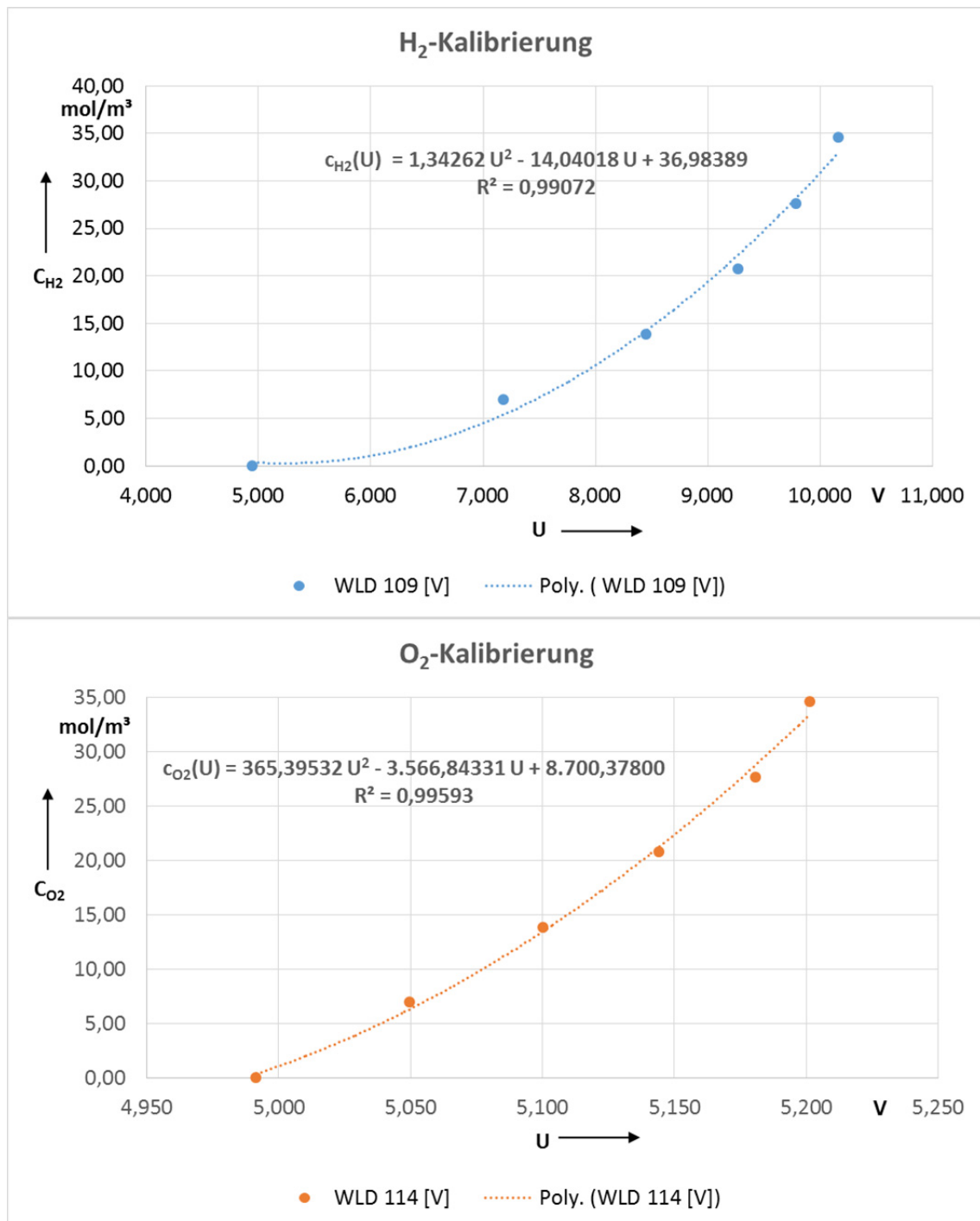


Abb. 31: Kalibrierungskurven für Wasserstoff- und Sauerstoffnachweis mit Kalibrierungsgleichung

Anhand dieser Kalibrierungsgleichung konnten die aus den Diffusions-Langzeitmessungen ermittelten Spannungen der verschiedenen Gasdiffusions-Materialien ausgewertet und die diffundierte Stoffmengenkonzentration c_{O_2} bzw. c_{H_2} errechnet werden.

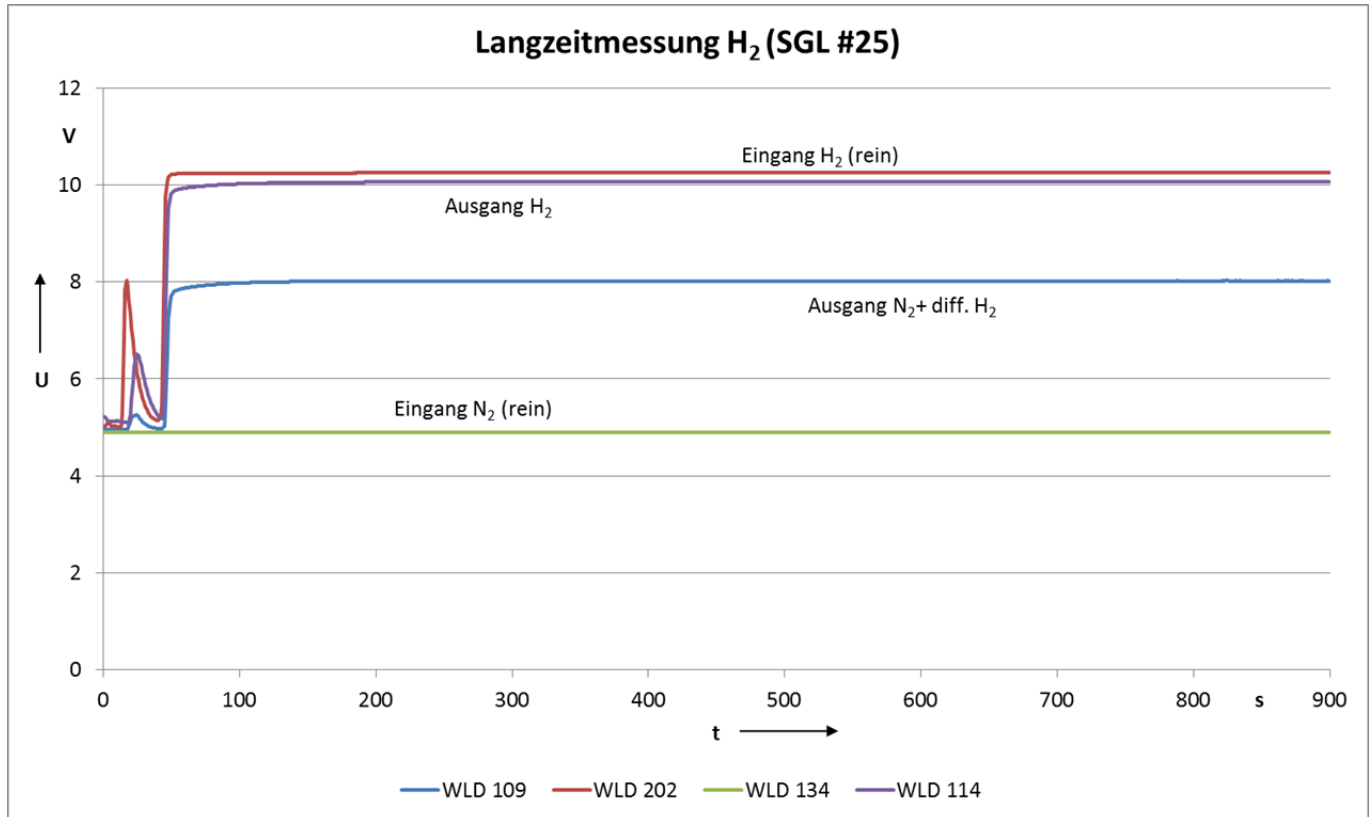


Abb. 32: Langzeitmessung mit Wasserstoff (SGL #25)

Abb. 32 zeigt beispielhaft den Spannungsverlauf für eine Messung von Material SGL #25. Die Stabilisierung der Spannung von WLD 109 (Ausgang Stickstoff mit diffundierter Menge an Wasserstoff) ab $t \sim 200-250$ s ist zu erkennen. Außerdem sieht man zu Beginn der Messung Ausschläge bei den Spannungen, da sich zu diesem Zeitpunkt offensichtlich noch Restgase der vorherigen Messung in der Versuchszelle befanden.

Mit dem ermittelten Spannungswert und der Formel (2.19) wurden dann die effektiven Diffusionskoeffizienten berechnet. Dazu musste die Dichte abhängig von der Temperatur mit Hilfe des Gesetzes für ideale Gase berechnet werden:

Tab. 11: Dichte der Messgase bei $T=25^\circ\text{C}$ und 80°C

Stoff	$\rho_{20^\circ\text{C}, 1\text{bar}}$ in kg/m^3	$\rho_{80^\circ\text{C}, 1\text{bar}}$ in kg/m^3
Sauerstoff O ₂	1,429	1,104
Wasserstoff H ₂	0,08988	0,06957

Tab. 12: Übersicht der Messergebnisse für Diffusionskoeffizienten mit Fehlerangabe

Material T=80°C		SGL 24 BA	SGL 24 BC	SGL 28 BC	SGL IMPALA #25	SGL IMPALA #26
Flächengewicht in g/m ²		54 ± 10	105 ± 10	105,9 ± 3,6	74	78
Dicke (für Berechnung) L in µm		185	220	235	220	215
Stoffmengen- konzentration	C _{O2}	0,03	2,82	0,61	2,18	2,02
C _i in mol/m ³	C _{H2}	4,69	6,62	4,71	9,74	7,71
Diffusions- koeffizient	D ^{eff} _{O2}	1,40E-08 ± 10%	2,17E-06 ± 9%	3,55E-07 ± 11%	9,72E-07 ± 10%	9,85E-07 ± 10%
D ^{eff} _i in m ² /s	D ^{eff} _{H2}	2,86E-06 ± 9%	4,82E-06 ± 8%	3,13E-06 ± 8%	6,30E-06 ± 8%	5,71E-06 ± 8%

Bei den Ergebnissen dieser Bachelorarbeit fällt auf, dass die Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff um etwa das Zwei- bis Achtfache (abhängig vom Gasdiffusions-Material) höher sind als für Sauerstoff (Molekülgröße von Wasserstoff deutlich kleiner als von Sauerstoff). Beim Material SGL 24 BA (ohne MPL) ist der Faktor sogar deutlich höher. Hier sollten jedoch noch weitere Messungen durchgeführt werden, um diesen Trend zu bestätigen.

Die Größenordnungen der Diffusionskoeffizienten stimmen überein mit den Ergebnissen einer Masterarbeit von CHAN, C.: *Experimental Measurement of Effective Diffusion Coefficient of Gas Diffusion Layer/Microporous Layer in PEM Fuel Cells*. University of Waterloo, Ontario, Canada, Masterthesis, 2011, der mit einer modifizierten Loschmidt-Zelle die Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff für verschiedene Gasdiffusions-Materialien ermittelt hat, unter anderem auch von Sigracet® SGL Materialien:

Tab. 13: Ergebnisse der Messungen von CHAN, C. (Chan, 2011)

Material	SGL 10 AA	SGL 10 BA	SGL 25 DC
Dicke [$\pm 10\mu\text{m}$]	400	370	250
PTFE-Beladung in %	0	5	20
Porosität in %	84.2	81.8	76.8
Porosität in % 95% C.I.	0.3	0.4	0.3
Fluss Q in m^3/s ($\pm 9.5\%$)	0.393	0.359	0.139
Fluss Q in m^3/s 95% C.I.	0.052	0.044	0.014
D_{eff} in m^2/s ($\pm 9\%$)	8.54E-06	7.85E-06	3.04E-06
D_{eff} in m^2/s 95% C.I.	1.1E-06	9.7E-07	3.0E-07

Die von CHAN untersuchten Materialien weisen zwar andere Eigenschaften bezüglich Dicke, Porosität und PTFE-Beladung auf, können jedoch zum Vergleich der Größenordnungen der Diffusionskoeffizienten herangezogen werden (für die Messungen mit Sauerstoff).

Tab. 14: Übersicht über Fehlerwerte der Variablen des Diffusionskoeffizienten

Material		SGL 24 BA	SGL 24 BC	SGL 28 BC	SGL IMPALA #25	SGL IMPALA #26
Diffusions- koeffizient D_i^{eff} in m^2/s	$D_{\text{O}_2}^{\text{eff}}$	1,40E-08	2,17E-06	3,55E-07	9,72E-07	9,85E-07
	$D_{\text{H}_2}^{\text{eff}}$	2,86E-06	4,82E-06	3,13E-06	6,30E-06	5,71E-06
Fehler gesamt $\sigma_{\text{ges},i}$ in m^2/s	$\sigma_{\text{ges},\text{O}_2}$	1,38E-09	1,93E-07	3,84E-08	9,40E-08	9,93E-08
	$\sigma_{\text{ges},\text{H}_2}$	2,46E-07	3,95E-07	2,39E-07	4,93E-07	4,69E-07
Fehler Fluss Q $\sigma_{Q,i}$ in m^2/s	σ_{Q,O_2}	6,48E-10	8,23E-08	2,03E-08	5,86E-08	5,73E-08
	σ_{Q,H_2}	1,15E-07	1,93E-07	1,25E-07	2,84E-07	2,29E-07
Fehler Fläche A $\sigma_{A,i}$ in m^2/s	σ_{A,O_2}	1,22E-09	1,74E-07	3,26E-08	7,32E-08	8,08E-08
	σ_{A,H_2}	2,15E-07	3,40E-07	2,01E-07	3,93E-07	4,03E-07
Fehler Dicke L $\sigma_{L,i}$ in m^2/s	σ_{L,O_2}	8,75E-11	1,12E-08	2,16E-09	5,33E-09	5,33E-09
	σ_{L,H_2}	1,55E-08	2,19E-08	1,33E-08	2,86E-08	2,66E-08
Fehler Stoffmengen- konzentration c_R^* $\sigma_{c,i}$ in m^2/s	σ_{c,O_2}	5,70E-11	9,63E-09	1,47E-09	4,26E-09	4,26E-09
	σ_{c,H_2}	3,08E-08	5,53E-08	3,36E-08	8,16E-08	8,76E-08

Bei den Diffusionsmessungen liegen die errechneten systematischen Fehlerwerte deutlich unter den Erwartungen von 50%. Das Prinzip der Messung konnte bestätigt werden. Auch hier fällt auf, dass die Flächenberechnung im Vergleich den höchsten Fehlerwert aufweist. Verbesserung könnte, wie schon in 5.2 genannt, ein digitales Messverfahren bringen.

Außerdem kann durch eine bessere Kalibrierung sowie längere Messungen, die die Einstellung stationärer Verhältnisse sicherstellen, die Genauigkeit erhöht werden. Bei der Kalibrierung ist besonders auf die vollständige Durchmischung der vorgegebenen Stoffmengenkonzentrationen an Messgas gemischt mit dem Referenzgas zu achten.

Verbesserungen könnten hier durch zusätzliche Verwinkelung der Rohrleitungen erreicht werden, um die Turbulenz in der Gasströmung zu erhöhen und die Vermischung zu begünstigen. Auch ein längerer Leitungsweg könnte die Zeit erhöhen, in der sich die Gase durchmischen können.

Die MFC weisen bereits eine hohe Genauigkeit auf ($\pm 1\%$). Diese könnte jedoch noch weiter erhöht werden durch die Wahl von Modellen mit geringerem Maximaldurchlass (z.B. 1000 ml/min), da die Diffusionsmessungen bei Flüssen kleiner 500 ml/min durchgeführt wurden.

Wichtigster Punkt bei der Fehlerbetrachtung ist jedoch die Sicherstellung eines Differenzdruckes von 0 Pa zwischen den parallelen Gasströmen Messgas/Referenzgas, damit ein Gastransport durch mechanische Kraft (Druck) verhindert wird und nur eine Diffusion von Messgas in den Referenzgasstrom stattfindet. Ein Differenzdruck kann zum Beispiel durch unterschiedliche Gasflüsse vor und hinter der GDL hervorgerufen werden. Diese wiederum können durch die Ungenauigkeit der MFCs oder durch asymmetrischen Aufbau der Verrohrung (Reibung, Rückstau der Gase) entstehen.

Wie schon in 5.2 genannt, ist das größte Potential zur Erhöhung der Genauigkeit im Einbau genauerer Differenzdruckmesser zu finden, sowie im Anschluss derselben direkt an den Ein- und Ausgängen der Versuchszelle. So kann besser überprüft werden, ob ein Differenzdruck vorhanden ist und diesem entsprechend entgegengewirkt werden (z.B. durch Variation der Gasflüsse).

6 Schlussbemerkung

Die Bachelorarbeit bestand aus einem konstruktiven sowie experimentellen Teil. Während der sechsmonatigen Bearbeitungszeit wurden zahlreiche Versuche zur Vorbereitung des Teststandes unternommen, um anschließend die theoretischen Überlegungen zum Versuchsaufbau in der Praxis unter Beweis zu stellen. Die Ergebnisse der Permeabilitäts- und Diffusionsmessungen verschiedener Gasdiffusionsmaterialien zeigen, dass dies gelungen ist.

Die systematische Fehlererwartung von 50% wurde zum Teil deutlich unterschritten. Eine weitere Verbesserung der Ergebnisse ist möglich, zum Beispiel durch Einbau von Druckmessumformern mit geringerem Messbereich, angepasst an die Erfordernisse der Messungen. Außerdem sind weitere Messungen der einzelnen Materialien notwendig, um die statistische Genauigkeit zu erhöhen und eine belastbare Auswertung zu ermöglichen. Nach Durchführung der Verbesserungen kann mit einer Genauigkeit von deutlich unter $\pm 10\%$ gerechnet werden.

Die Verbesserungen und weitere Messungen der einzelnen Proben zur statistischen Festigung der Messwerte werden im Anschluss an diese Bachelorarbeit im Rahmen eines dreimonatigen Jobs als studentische Hilfskraft durchgeführt und die Ergebnisse im Rahmen des EU-Projektes IMPALA verwendet.

7 Literaturverzeichnis

Agilent Technologies GmbH. 2011. *Agilent 34970A Messdatenerfassungs-/Schalt-System - Produktübersicht.* [Hrsg.] Agilent Technologies GmbH. Niederlande : s.n., 2011.

Barbir, Frano. 2013. *PEM Fuel Cells - Theory and Practice.* Massachusetts, USA : ELSEVIER - Academic Press, 2013. ISBN 978-0-12-387710-9.

Bird, R. Byron, Stewart, Warren E. und Lightfoot, Edwin N. 2002. *Transport Phenomena, 2nd Edition.* New York : John Wiley and Sons, 2002. 978-0470115398.

Biswas, Indro, et al. 2014. *Hydrophobicity Patterning of Gas Diffusion Media for Polymer Electrolyte Fuel Cells.* [Hrsg.] Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) Stuttgart und Západočeská Univerzita v Plzni (Tschechische Republik). 2014.

Biswas, Indro, Gazdzicki, Pawel und Schulze, Mathias. 2013. *Surface Analytical Methods for the Development of Electrochemical Components of Polymer Electrolyte Fuel Cells.* s.l. : Institut für Technische Thermodynamik, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) Stuttgart, 2013.

Bruggeman, Dirk Anton George. 1935. *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen.* s.l. : WILEY-VCH Verlag, 1935. Bd. Annalen der Physik. 416: 636–664. doi: 10.1002/andp.19354160705.

Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie. 2012. *Die Energiewende in Deutschland - Mit sicherer, bezahlbarer und umweltschonender Energie ins Jahr 2050.* Berlin : Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), 2012.

Chan, Carl. 2011. *Experimental Measurement of Effective Diffusion Coefficient of Gas Diffusion Layer/Microporous Layer in PEM Fuel Cells.* Waterloo, Ontario, Canada : s.n., 2011. Thesis zur Erlangung des Masters of Applied Science in Maschinenbau an der Universität Waterloo.

Dow Corning. 2010. *Product Information - Dow Corning® SE 9187 L Black, Clear or White Adhesive.* [Hrsg.] Dow Corning Corporation. 2010.

DuPont. 2009. *DuPont Fuel Cells - DuPont Nafion PFSA Membranes.* Mailand, Italien : s.n., 2009.

Freese, Carsten, Wagner, Steffen und Häfner, Frieder. 2009. *Durchlässigkeitsmessung - Bestimmung der absoluten Durchlässigkeit poröser Stoffe*

mit Flüssigkeit und Gas. Freiberg : Institut für Bohrtechnik und Fluidbergbau - Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2009.

Frick, Lothar, Kalb, Jürgen und Rösch, Sylvia. 2011. *Deutschland & Europa - Energie- und Klimapolitik in Europa*. Stuttgart : Landeszentrale für politische Bildung Baden Württemberg, 2011. Bd. 61.

Friedrich, K. Andreas. 2012. *Brennstoffzellen*. [Hrsg.] BWK - Das Energie-Fachmagazin. s.l. : Springer VDI Verlag, 2012. Bde. 64 - Nr. 4.

Kurzweil, Peter. 2013. *Brennstoffzellentechnik - Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*. Wiesbaden : Springer Science+Business Media, 2013. ISBN 978-3-658-00085-1 (eBook).

Mathias, Mark, et al. 2003. *Chapter 46: Diffusion media materials and characterisation*. [Hrsg.] Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger und Arnold Lamm. s.l. : John Wiley & Sons, Ltd, 2003. Bd. 3. ISBN: 978-0-471-49926-8.

O'Hayre, Ryan, et al. 2009. *Fuel Cell Fundamentals - Second Edition*. Hoboken, New Jersey, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2009. ISBN 978-0-470-25843-9.

Pauchet, Joël. 2015. *Fuel Cells and Hydrogen - Joint Undertaking*. [Online] 2015. [Zitat vom: 27. 03 2015.] <http://www.fch-ju.eu/project/improve-pemfc-advanced-water-management-and-gas-diffusion-layers-automotive-application>.

Rosemount Inc. April 2012. *Rosemount 3051 Druckmessumformer - Produktdatenblatt*. s.l. : Emerson Process Management, April 2012. 00813-0105-4001, Rev MA, 4/12.

Tanikawa, Wataru und Shimamoto, Toshihiko. 2006. Klinkenberg effect for gas permeability and its comparison to water permeability for porous sedimentary rocks. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*. 2006, 3, 1315-1338.

Toyota Motor Sales. 2015. Toyota Motor Sales, U.S.A. [Online] 2015. [Zitat vom: 13. 03 2015.] <http://www.toyota.com/fuelcell/fcv.html>.

Vögtlin Instruments AG - flow technology. 2012. *Thermische Massedurchfluss-Messer und Regler für Gase*. [Hrsg.] Vögtlin Instruments AG Switzerland. Aesch (Schweiz) : s.n., 2012.

Wagner, Gerhard R. 1996. *TCS208F(3) - Wärmeleitfähigkeitssensor für Gase - Produktinformation*. Friedberg/H. : Gerhard R. Wagner Sensors, Systems & Services, 1996.

Wang, Haijiang, Yuan, Xiao-Zi und Li, Hui. 2012. *PEM Fuel Cell Diagnostic Tools*. USA : CRC Press Taylor&Francis Group, 2012. ISBN 978-1-4398-3919-5.

Weiß, Siegfried, [Hrsg.]. 1986. *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden*. s.l. : Weinheim : VCH, 1986. Bde. 7 - Stoffwerte. 3-527-26208-3 .

XIAMETER. 2012. *Product Information - XIAMETER® RTV-3110, 3112, and 3120 Bases*. [Hrsg.] Dow Corning Corporation. 2012.

Hinweis: Englische Texte wurden vom Verfasser sinngemäß ins Deutsche übersetzt.

Anhang

a) Entwurf Adapter für WLD

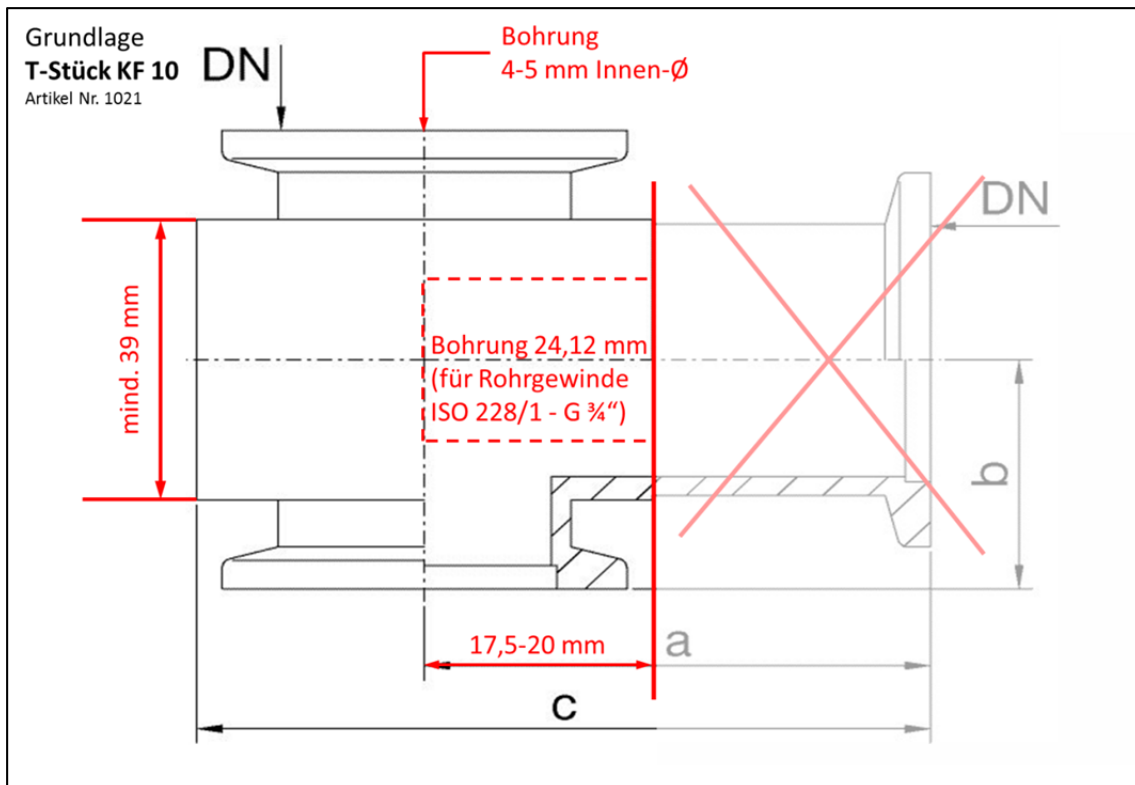


Abb. 33: erster Entwurf für Fa. Novotek Hochvakuumtechnik

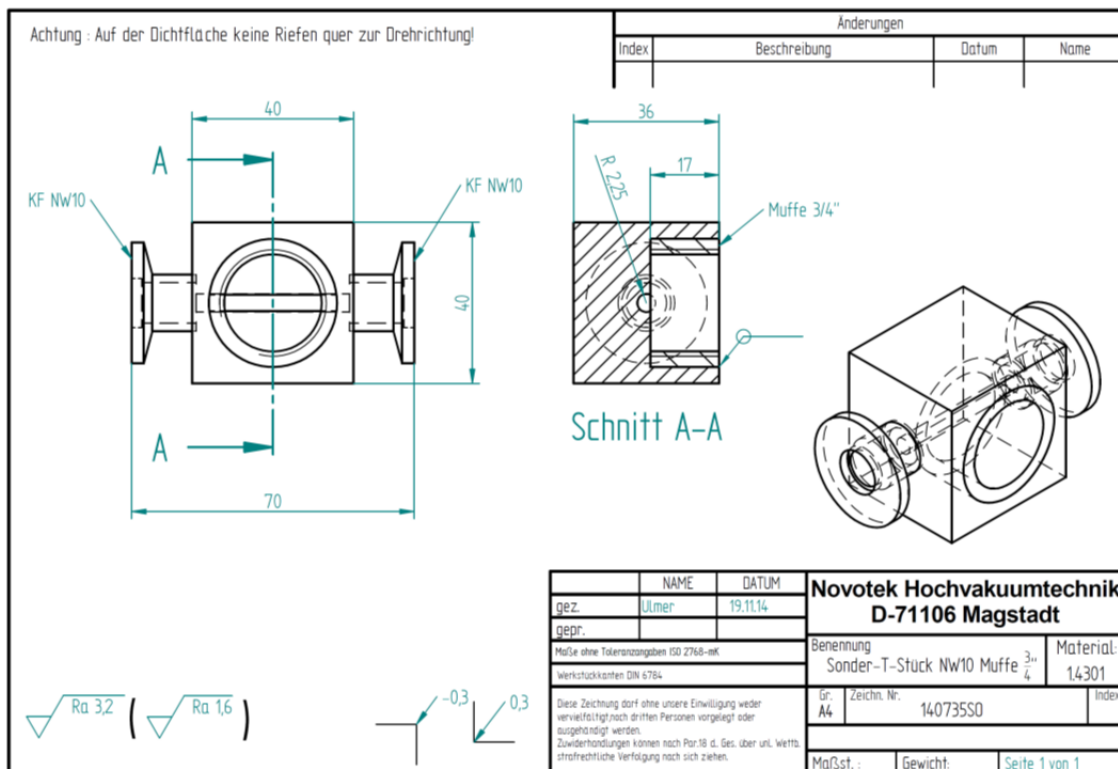


Abb. 34: erste CAD-Zeichnung von Hr. Ulmer, Fa. Novotek Hochvakuumtechnik

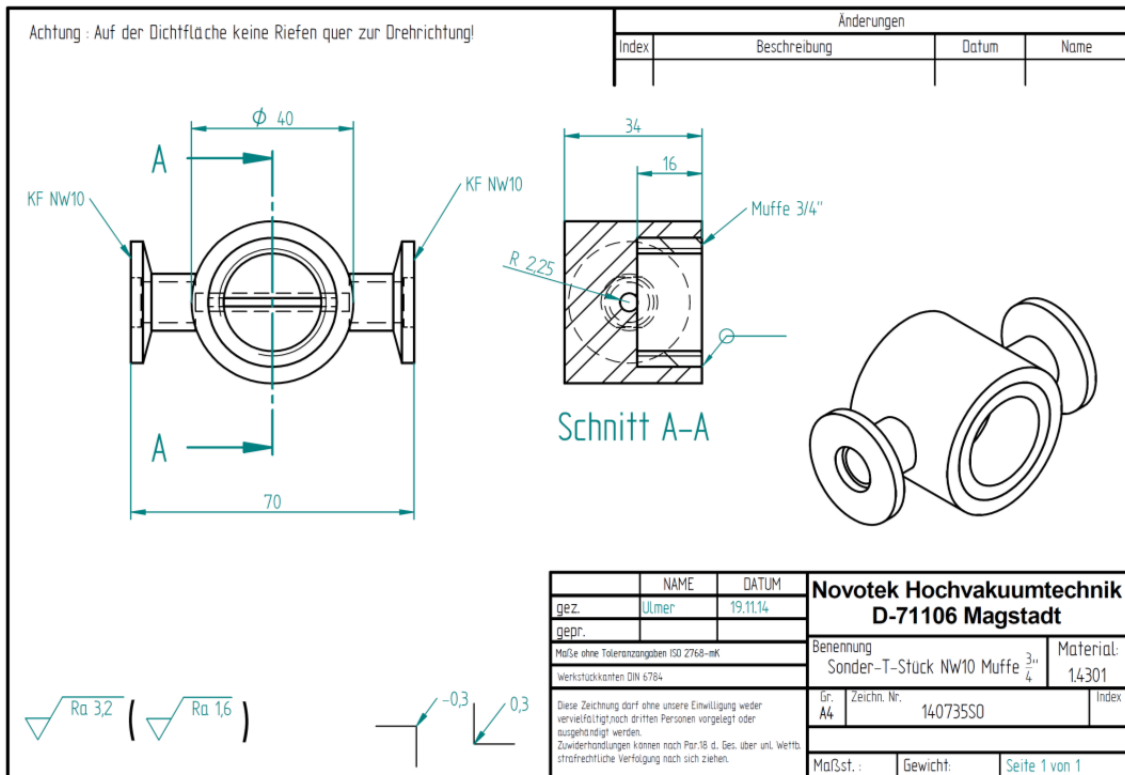


Abb. 35: zweite CAD-Zeichnung von Hr. Ulmer, Fa. Novotek Hochvakuumtechnik

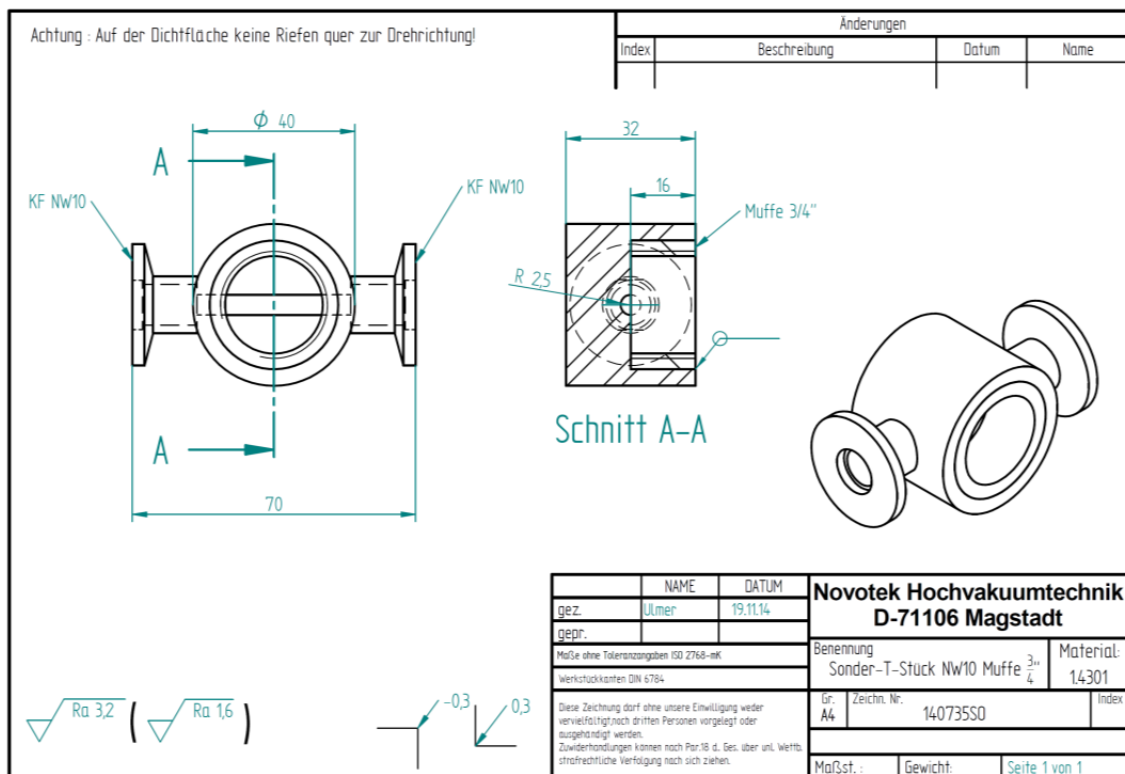


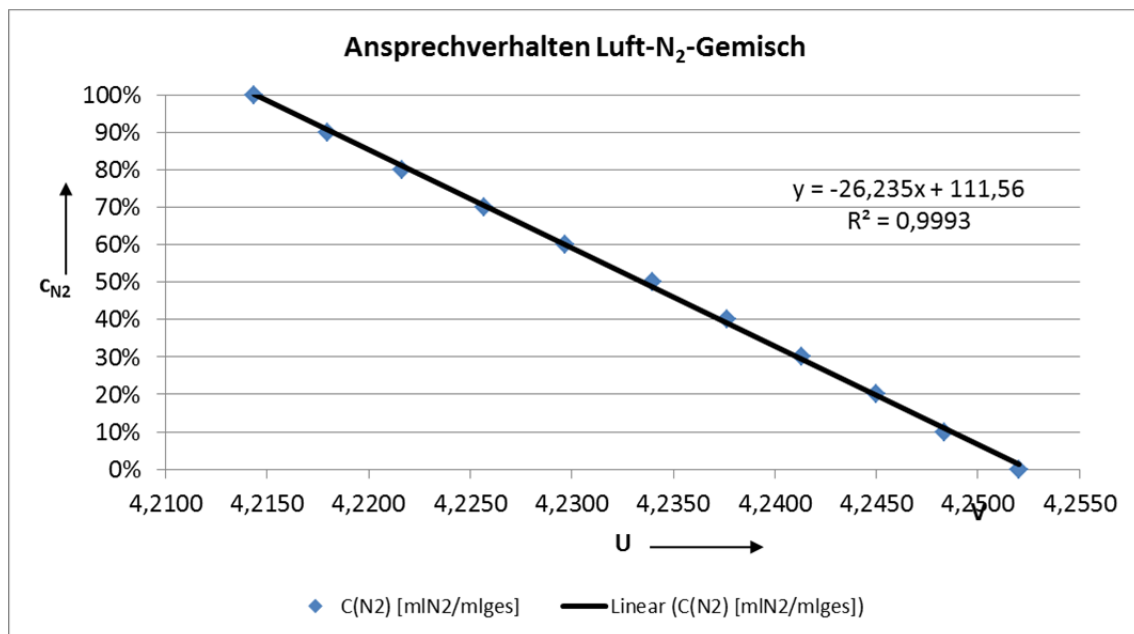
Abb. 36: Endversion des Adapters

b) Ansprechverhalten WLD

provisorischer Adapter mit Alukreuz									
Datum: 27.11.2014									
t _U = 23,5°C									
Q _{Luft} in ml/min	Q _{N2} in ml/min	C(N ₂) in ml _{N2} /ml _{ges}	U ₁ in V	t _{1stab} in s	U ₂ in V	t _{2stab} in s	U ₃ in V	t _{3stab} in s	U _{mittel} in V
1000	0	0%	4,273	40	4,273	15	4,274	n/a	4,2733
950	50	5%	4,270	10	4,271	15	4,272	n/a	4,2710
900	100	10%	4,268	15	4,269	20	4,270	n/a	4,2690
800	200	20%	4,264	15	4,265	20	4,266	n/a	4,2650
700	300	30%	4,260	17	4,261	20	4,262	n/a	4,2610
600	400	40%	4,256	15	4,257	15	4,258	n/a	4,2570
500	500	50%	4,252	30	4,252	10	4,253	n/a	4,2523
400	600	60%	4,247	15	4,248	12	4,249	n/a	4,2480
300	700	70%	4,243	15	4,244	10	4,245	n/a	4,2440
200	800	80%	4,239	20	4,240	10	4,241	n/a	4,2400
100	900	90%	4,234	10	4,236	10	4,236	n/a	4,2353
50	950	95%	4,232	20	4,234	20	4,234	n/a	4,2333
0	1000	100%	4,230	n/a	4,233	25	4,232	n/a	4,2317
t _{stab} = 17 4,2524									

NOVOTEK-Adapter**Datum: 09.01.2015** **$t_U = 22,5^\circ\text{C}$**

Q_{Luft} in ml/min	Q_{N_2} in ml/min	$C(\text{N}_2)$ in ml _{N₂} /ml _{ges}	U_1 in V	U_2 in V	U_3 in V	U_{mittel} in V	$t_{1\text{stab}}$ in s
1000	0	0%	(4,244)	4,252	4,252	4,2520	>120
900	100	10%	4,247	4,248	4,250	4,2483	10
800	200	20%	4,245	4,244	4,246	4,2450	
700	300	30%	4,242	4,240	4,242	4,2413	10
600	400	40%	4,239	4,236	4,238	4,2377	10
500	500	50%	4,235	4,232	4,235	4,2340	10
400	600	60%	4,230	4,229	4,230	4,2297	12
300	700	70%	4,226	4,225	4,226	4,2257	10
200	800	80%	4,222	4,221	4,222	4,2217	10
100	900	90%	4,219	4,217	4,218	4,2180	10
0	1000	100%	4,215	4,214	4,214	4,2143	10

Tab. 16: Messungen Ansprechverhalten WLDs mit Novotek®-Adapter (Luft+Stickstoff)**Abb. 38: Grafische Auswertung Messergebnisse Ansprechverhalten WLDs mit Novotek®-Adapter (Luft+Stickstoff)**

c) Kalibrierung der WLDs

Kalibrierung H ₂				Datum: 23.03.2015 Temperatur: 80°C			
				WLD U _{mittel}			
Q _{N2} in ml/min	Q _{H2} in ml/min	c(H ₂)	c(H ₂) in mol/m ³	WLD 109 in V	STABW (109) in V	WLD 114 in V	STABW (114) in V
500	0	0%	0,00	4,947	0,004	5,000	0,004
400	100	20%	6,90	7,185	0,052	7,231	0,054
300	200	40%	13,80	8,458	0,104	8,506	0,104
200	300	60%	20,71	9,273	0,029	9,325	0,030
100	400	80%	27,61	9,793	0,014	9,850	0,015
0	500	100%	34,51	10,162	0,002	10,222	0,002

Dichte	
20°C	0,08988 kg/m ³
Dichte	
80°C	0,06957 kg/m ³
M[H ₂]	2,0159 g/mol

Tab. 17: Messergebnisse Kalibrierung WLDs mit Wasserstoff (je Konzentrationsschritt 10 Messungen je eine Sekunde lang, Bildung Mittelwert und Berechnung der Standardabweichung)

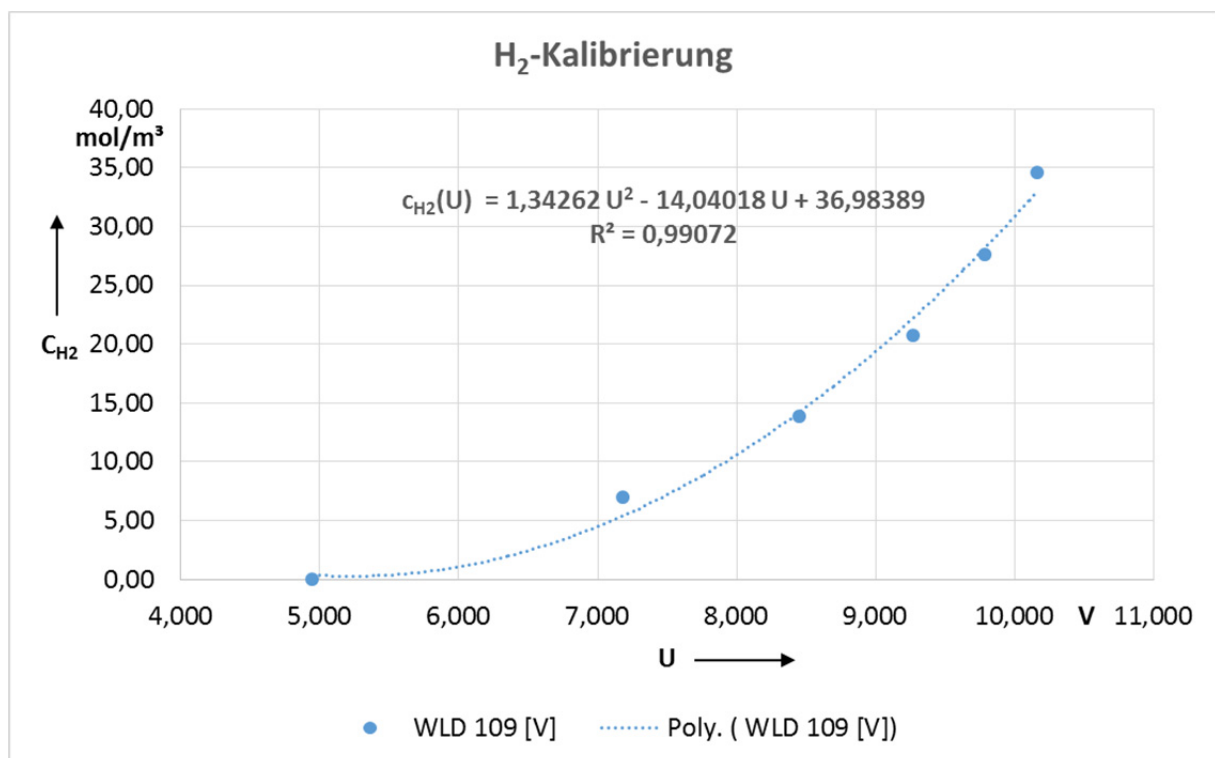


Abb. 39: Erstellung Kalibrierungskurve für Wasserstoff als Polynom 2. Grades

Kalibrierung O ₂				Datum: 27.03.2015 Temperatur: 80°C			
				WLD U _{mittel}			
Q _{N2} in ml/min	Q _{O2} in ml/min	c(O2) in ml _{O2} /ml _{ges}	c(O2) in mol/m ³	WLD 109 in V	STABW (109) in V	WLD 114 in V	STABW (114) in V
500	0	0%	0,00	4,939	0,001	4,992	0,002
400	100	20%	6,90	4,997	0,003	5,050	0,002
300	200	40%	13,80	5,048	0,004	5,100	0,003
200	300	60%	20,71	5,092	0,003	5,144	0,003
100	400	80%	27,61	5,128	0,002	5,181	0,002
0	500	100%	34,51	5,149	0,000	5,201	0,000
Dichte 20°C 1,429 kg/m ³ Dichte 80°C 1,104 kg/m ³ M[O ₂] 31,9988 g/mol							

Tab. 18: Messergebnisse Kalibrierung WLDs mit Sauerstoff (je Konzentrationsschritt 10 Messungen je eine Sekunde lang, Bildung Mittelwert und Berechnung der Standardabweichung)

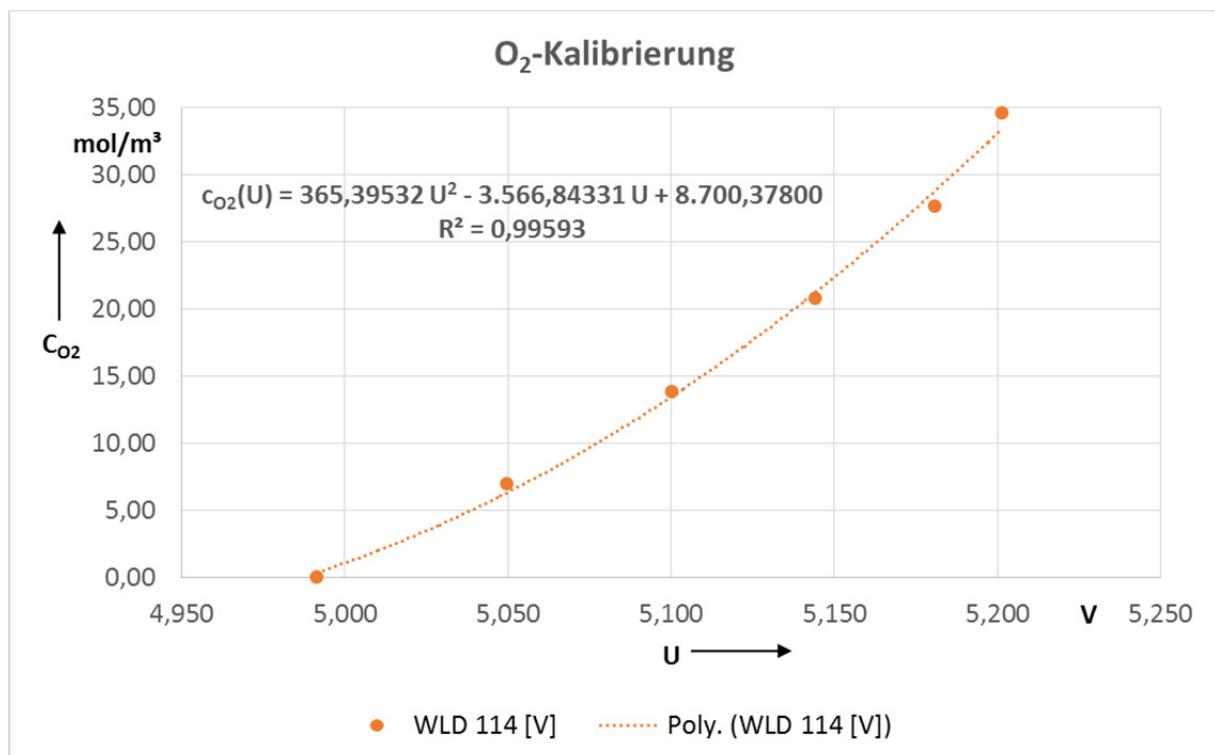


Abb. 40: Erstellung Kalibrierungskurve für Sauerstoff als Polynom 2. Grades

d) Permeabilitätsmessung GDL (mit und ohne MPL)

Temperatur 25° C																					
24 BC		D=	220 µm	T=25°C		3Nm		23.03.2015			Fehlerberechnung [Darcy]										
A= 9,5x9,5mm			0,0009025			m²					Sauerstoff					Wasserstoff					
Q _{O2} in ml/min	Δp in mbar	Q _{H2} in ml/min	Δp in mbar	K _{O2} in m²	K _{O2} in Darcy	K _{O2} in Darcy (Gase)	K _{H2} in m²	K _{H2} in Darcy	K _{H2} in Darcy (Gase)	%	σgesamt	σQ	σL	σA	σp	%	σgesamt	σQ	σL	σA	σp
100	39	100	17	2,14E-14	0,021	0,021	2,12E-14	0,021	0,021	26%	0,006	0,004	0,000	0,002	0,003	36%	0,008	0,004	0,000	0,001	0,006
200	77	200	26	2,17E-14	0,022	0,021	2,77E-14	0,028	0,027	15%	0,003	0,002	0,000	0,002	0,001	23%	0,006	0,003	0,000	0,002	0,005
250	98	300	37	2,13E-14	0,021	0,020	2,92E-14	0,029	0,029	13%	0,003	0,002	0,000	0,002	0,001	17%	0,005	0,002	0,000	0,002	0,004
300	116	500	63	2,16E-14	0,022	0,020	2,86E-14	0,029	0,028	11%	0,002	0,001	0,000	0,002	0,001	11%	0,003	0,001	0,000	0,002	0,002
#26		D=	215 µm	T=25°C		3Nm		23.03.2015													
A= 10x9mm			0,0009000			m²					Sauerstoff					Wasserstoff					
Q _{O2} in ml/min	Δp in mbar	Q _{H2} in ml/min	Δp in mbar	K _{O2} in m²	K _{O2} in Darcy	K _{O2} in Darcy (Gase)	K _{H2} in m²	K _{H2} in Darcy	K _{H2} in Darcy (Gase)	%	σgesamt	σQ	σL	σA	σp	%	σgesamt	σQ	σL	σA	σp
100	16	100	5	5,11E-14	0,051	0,051	7,07E-14	0,071	0,070	38%	0,019	0,010	0,000	0,004	0,016	102%	0,072	0,014	0,000	0,005	0,071
200	33	200	11	4,96E-14	0,050	0,049	6,42E-14	0,064	0,064	19%	0,010	0,005	0,000	0,004	0,008	47%	0,030	0,006	0,000	0,005	0,029
300	52	300	15	4,72E-14	0,047	0,046	7,07E-14	0,071	0,070	14%	0,006	0,003	0,000	0,003	0,005	35%	0,025	0,005	0,000	0,005	0,024
400	75	400	19	4,36E-14	0,044	0,042	7,44E-14	0,074	0,074	11%	0,005	0,002	0,000	0,003	0,003	28%	0,021	0,004	0,000	0,005	0,020
		500	24				7,36E-14	0,074	0,073							22%	0,016	0,003	0,000	0,005	0,015
		800	40				7,07E-14	0,071	0,069							15%	0,010	0,002	0,000	0,005	0,009
		1000	52				6,79E-14	0,068	0,066							12%	0,008	0,001	0,000	0,005	0,007
#25		D=	220 µm	T=25°C		3Nm		23.03.2015													
A= 10,4x9,5mm			0,0009880			m²					Sauerstoff					Wasserstoff					
Q _{O2} in ml/min	Δp in mbar	Q _{H2} in ml/min	Δp in mbar	K _{O2} in m²	K _{O2} in Darcy	K _{O2} in Darcy (Gase)	K _{H2} in m²	K _{H2} in Darcy	K _{H2} in Darcy (Gase)	%	σgesamt	σQ	σL	σA	σp	%	σgesamt	σQ	σL	σA	σp
100	32	100	8	2,38E-14	0,024	0,023	4,12E-14	0,041	0,041	26%	0,006	0,005	0,000	0,002	0,004	66%	0,027	0,008	0,000	0,003	0,026
200	71	200	16	2,15E-14	0,021	0,021	4,12E-14	0,041	0,041	14%	0,003	0,002	0,000	0,001	0,002	33%	0,014	0,004	0,000	0,003	0,013
300	111	300	25	2,06E-14	0,021	0,020	3,95E-14	0,040	0,039	10%	0,002	0,001	0,000	0,001	0,001	22%	0,009	0,003	0,000	0,003	0,008
		400	35				3,76E-14	0,038	0,037							16%	0,006	0,002	0,000	0,002	0,005
		800	77				3,42E-14	0,034	0,033							9%	0,003	0,001	0,000	0,002	0,002
24 BA		D=	185 µm	T=25°C		3Nm		09.04.2015													
A= 3,4x3,5mm			0,0000119			m²					Sauerstoff					Wasserstoff					
Q _{O2} in ml/min	Δp in mbar	Q _{H2} in ml/min	Δp in mbar	K _{O2} in m²	K _{O2} in Darcy	K _{O2} in Darcy (Gase)	K _{H2} in m²	K _{H2} in Darcy	K _{H2} in Darcy (Gase)	%	σgesamt	σQ	σL	σA	σp	%	σgesamt	σQ	σL	σA	σp
500	6	2000	6	4,44E-12	4,436	4,423	7,66E-12	7,664	7,641	99%	4,396	0,177	0,024	2,372	3,697	99%	7,589	0,077	0,041	4,098	6,386
1000	18	1600	4,5	2,96E-12	2,957	2,931	8,17E-12	8,175	8,156	60%	1,783	0,059	0,016	1,582	0,822	123%	10,081	0,102	0,044	4,372	9,083
1500	33	1200	3	2,42E-12	2,420	2,381	9,20E-12	9,196	9,183	56%	1,345	0,032	0,013	1,294	0,367	175%	16,098	0,153	0,050	4,918	15,327
2000	52	800	1,5	2,05E-12	2,047	1,996	1,23E-11	12,262	12,253	54%	1,113	0,020	0,011	1,095	0,197	338%	41,397	0,307	0,066	6,558	40,873
		400	0,5				1,84E-11	18,393	18,388							1001%	184,195	0,920	0,099	9,836	183,929
28 BC		D=	235 µm	T=25°C		3Nm		27.03.2015													
A= 10x9 mm			0,00009			m²					Sauerstoff					Wasserstoff					
Q _{O2} in ml/min	Δp in mbar	Q _{H2} in ml/min	Δp in mbar	K _{O2} in m²	K _{O2} in Darcy	K _{O2} in Darcy (Gase)	K _{H2} in m²	K _{H2} in Darcy	K _{H2} in Darcy (Gase)	%	σgesamt	σQ	σL	σA	σp	%	σgesamt	σQ	σL	σA	σp
500	15	2000	8	2,98E-13	0,298	0,296	9,65E-13	0,965	0,962	34%	0,102	0,012	0,001	0,021	0,099	63%	0,607	0,010	0,004	0,068	0,603
700	20	1600	5,5	3,13E-13	0,313	0,310	1,12E-12	1,123	1,120	26%	0,082	0,009	0,001	0,022	0,078	91%	1,024	0,014	0,005	0,079	1,021
1000	29	1200	3,5	3,08E-13	0,308	0,304	1,32E-12	1,324	1,322	19%	0,058	0,006	0,001	0,022	0,053	143%	1,894	0,022	0,006	0,094	1,891
1500	43	800	2	3,12E-13	0,312	0,305	1,54E-12	1,545	1,543	14%	0,043	0,004	0,001	0,022	0,036	250%	3,863	0,039	0,007	0,109	3,862
1800	52	400	1	3,10E-13	0,310	0,302	1,54E-12	1,545	1,544	12%	0,037	0,003	0,001	0,022	0,030	500%	7,724	0,077	0,007	0,109	7,723
2000	60			2,98E-13	0,298	0,289				11%	0,033	0,003	0,001	0,021	0,025						

Abb. 41: Messergebnisse Permeabilitätsmessungen für T=25°C

Temperatur 80°C																						
24 BC										Fehlerberechnung [Darcy]												
D=		220 µm		T=80°C		3Nm																
A= 9,5x9,5mm				0,00009025				m²														
										Sauerstoff						Wasserstoff						
Q _{O₂} in ml/min	Δp in mbar	Q _{H₂} in ml/min	Δp in mbar	K _{O₂} in m²	K _{O₂} in Darcy	K _{O₂} in Darcy (Gase)	K _{H₂} in m²	K _{H₂} in Darcy	K _{H₂} in Darcy (Gase)	%	σ _{gesamt}	σQ	σL	σA	σp	%	σ _{gesamt}	σQ	σL	σA	σp	
100	49	100	17	1,93E-14	0,0193	0,0188	2,38E-14	0,0238	0,0236	24%	0,005	0,004	0,000	0,001	0,002		36%	0,009	0,005	0,000	0,002	0,007
50	24	200	29	1,97E-14	0,0197	0,0194	2,79E-14	0,0279	0,0275	46%	0,009	0,008	0,000	0,001	0,004		21%	0,006	0,003	0,000	0,002	0,005
150	70	300	45	2,02E-14	0,0202	0,0196	2,70E-14	0,0270	0,0264	17%	0,003	0,003	0,000	0,001	0,001		15%	0,004	0,002	0,000	0,002	0,003
		400	61				2,65E-14	0,0265	0,0258								12%	0,003	0,001	0,000	0,002	0,002
#26																						
D=		215 µm		T=80°C		3Nm																
A= 9,5x9,5mm				0,00009025				m²														
										Sauerstoff						Wasserstoff						
Q _{O₂} in ml/min	Δp in mbar	Q _{H₂} in ml/min	Δp in mbar	K _{O₂} in m²	K _{O₂} in Darcy	K _{O₂} in Darcy (Gase)	K _{H₂} in m²	K _{H₂} in Darcy	K _{H₂} in Darcy (Gase)	%	σ _{gesamt}	σQ	σL	σA	σp	%	σ _{gesamt}	σQ	σL	σA	σp	
50	9	100	5	5,13E-14	0,0513	0,0510	7,91E-14	0,0791	0,0789	69%	0,035	0,021	0,000	0,004	0,028		102%	0,081	0,016	0,000	0,006	0,079
100	18	200	10	5,13E-14	0,0513	0,0508	7,91E-14	0,0791	0,0787	35%	0,018	0,010	0,000	0,004	0,014		51%	0,041	0,008	0,000	0,006	0,040
150	29	400	22	4,77E-14	0,0477	0,0471	7,19E-14	0,0719	0,0712	23%	0,011	0,006	0,000	0,003	0,008		24%	0,017	0,004	0,000	0,005	0,016
200	40	600	34	4,61E-14	0,0461	0,0452	6,98E-14	0,0698	0,0687	17%	0,008	0,005	0,000	0,003	0,006		17%	0,012	0,002	0,000	0,005	0,010
#25																						
D=		220 µm		T=80°C		3Nm																
A= 9,9x10,3mm				0,00010197				m²														
										Sauerstoff						Wasserstoff						
Q _{O₂} in ml/min	Δp in mbar	Q _{H₂} in ml/min	Δp in mbar	K _{O₂} in m²	K _{O₂} in Darcy	K _{O₂} in Darcy (Gase)	K _{H₂} in m²	K _{H₂} in Darcy	K _{H₂} in Darcy (Gase)	%	σ _{gesamt}	σQ	σL	σA	σp	%	σ _{gesamt}	σQ	σL	σA	σp	
100	35	100	8	2,39E-14	0,0239	0,0235	4,48E-14	0,0448	0,0446	25%	0,006	0,005	0,000	0,001	0,003		66%	0,030	0,009	0,000	0,003	0,028
150	57	200	18	2,20E-14	0,0220	0,0214	3,98E-14	0,0398	0,0395	17%	0,004	0,003	0,000	0,001	0,002		30%	0,012	0,004	0,000	0,002	0,011
200	77	300	27	2,17E-14	0,0217	0,0209	3,98E-14	0,0398	0,0393	13%	0,003	0,002	0,000	0,001	0,001		21%	0,008	0,003	0,000	0,002	0,007
		400	39				3,67E-14	0,0367	0,0361								15%	0,006	0,002	0,000	0,002	0,005
24 BA																						
D=		185 µm		T=80°C		3Nm																
A= 3,9x3,5mm				0,00001365				m²														
										Sauerstoff						Wasserstoff						
Q _{O₂} in ml/min	Δp in mbar	Q _{H₂} in ml/min	Δp in mbar	K _{O₂} in m²	K _{O₂} in Darcy	K _{O₂} in Darcy (Gase)	K _{H₂} in m²	K _{H₂} in Darcy	K _{H₂} in Darcy (Gase)	%	σ _{gesamt}	σQ	σL	σA	σp	%	σ _{gesamt}	σQ	σL	σA	σp	
1000	25	2000	11,5	2,10E-12	2,0998	2,0741	3,91E-12	3,9145	3,8923	51%	1,066	0,042	0,011	0,979	0,420		64%	2,496	0,039	0,021	1,825	1,702
1200	34	1800	10	1,85E-12	1,8528	1,8221	4,05E-12	4,0515	4,0315	49%	0,906	0,031	0,010	0,864	0,272		68%	2,770	0,045	0,022	1,889	2,026
1500	47	1600	8,5	1,68E-12	1,6754	1,6372	4,24E-12	4,2369	4,2191	48%	0,802	0,022	0,009	0,781	0,178		75%	3,181	0,053	0,023	1,975	2,492
1800	64			1,48E-12	1,4764	1,4310				47%	0,698	0,016	0,008	0,688	0,115							
2000	76			1,38E-12	1,3815	1,3313				47%	0,651	0,014	0,007	0,644	0,091							
28 BC																						
D=		235 µm		T=80°C		3Nm																
A= 9,9x10 mm				0,000099				m²														
										Sauerstoff						Wasserstoff						
Q _{O₂} in ml/min	Δp in mbar	Q _{H₂} in ml/min	Δp in mbar	K _{O₂} in m²	K _{O₂} in Darcy	K _{O₂} in Darcy (Gase)	K _{H₂} in m²	K _{H₂} in Darcy	K _{H₂} in Darcy (Gase)	%	σ _{gesamt}	σQ	σL	σA	σp	%	σ _{gesamt}	σQ	σL	σA	σp	
500	11	2000	8	4,18E-13	0,4179216	0,415653	9,86E-13	0,985551	0,981655	51%	0,212	0,018	0,002	0,033	0,209		69%	0,682	0,011	0,005	0,077	0,678
700	16	1600	5	4,02E-13	0,4022496	0,399082	1,26E-12	1,2615053	1,258384	35%	0,142	0,013	0,002	0,031	0,138		110%	1,391	0,017	0,006	0,098	1,388
1000	25	1200	3,5	3,68E-13	0,367771	0,363266	1,35E-12	1,3516128	1,34927	23%	0,086	0,008	0,002	0,029	0,081		157%	2,127	0,025	0,006	0,105	2,124
1500	40	800	2	3,45E-13	0,3447854	0,338077	1,58E-12	1,5768816	1,575319	16%	0,055	0,005	0,002	0,027	0,047		275%	4,338	0,043	0,007	0,123	4,336
1800	50	400	1	3,31E-13	0,3309939	0,322983	1,58E-12	1,5768816	1,5761	14%	0,045	0,004	0,002	0,026	0,036		550%	8,674	0,087	0,007	0,123	8,673
2000	57			3,23E-13	0,3226062	0,313735				12%	0,040	0,004	0,002	0,025	0,031							

Abb. 42: Messergebnisse Permeabilitätsmessungen für T=80°C

e) Diffusionsmessungen GDL (mit MPL)

Messung	23.03.2015	23.03.2015	23.03.2015	23.03.2015	23.03.2015	24.03.2015	30.03.2015	09.04.2015
GDL	24 BC	24 BC	#25	24 BC	#26	#25	28 BC	24BA
A_{diff} in m^2	0,00009025	0,00009025	0,00010197	0,00009025	0,00009025	0,00010197	0,000099	0,0000846
L in m	0,00022	0,00022	0,00022	0,00022	0,000215	0,00022	0,000235	0,000185
Gas	H ₂							
Fluss Q_{H_2} in m^3/s	500	500	500	600	600	500	500	500
Fluss Q_{N_2} in m^3/s	500	500	500	500	500	400	500	500
	U_{mittel}	U_{mittel}	U_{mittel}	U_{mittel}	U_{mittel}	U_{mittel}	U_{mittel}	U_{mittel}
109 (Ausg. H ₂ +N ₂) in V	7,406	7,394	7,738	7,405	7,582	8,021	7,045	7,041
202 (Eingang H ₂)	10,256	10,255	10,256	10,256	10,257	10,249	10,250	10,252
134 (Eingang N ₂)	4,899	4,909	4,903	4,899	4,899	4,898	4,899	4,898
114 (Ausgang H ₂)	10,116	10,132	10,058	10,127	10,115	10,064	10,030	10,002
C(H ₂ ,N ₂) in mol/m^3	6,64	6,57	8,73	6,64	7,71	10,75	4,71	4,69
D_{eff} in m^2/s	4,82E-06	4,78E-06	6,09E-06	4,84E-06	5,71E-06	6,50E-06	3,13E-06	2,86E-06
σ_{Deff} gesamt	3,95E-07	3,92E-07	4,58E-07	3,97E-07	4,69E-07	5,28E-07	2,39E-07	2,46E-07
σ_{Deff} Q	1,93E-07	1,91E-07	2,44E-07	1,94E-07	2,29E-07	3,25E-07	1,25E-07	1,15E-07
σ_{Deff} A	3,40E-07	3,37E-07	3,80E-07	3,41E-07	4,03E-07	4,06E-07	2,01E-07	2,15E-07
σ_{Deff} L	2,19E-08	2,17E-08	2,77E-08	2,20E-08	2,66E-08	2,96E-08	1,33E-08	1,55E-08
σ_{Deff} cR0	0	0	0	0	0	0	0	0
σ_{Deff} cR*	5,53E-08	5,48E-08	7,56E-08	5,56E-08	6,83E-08	8,76E-08	3,36E-08	3,08E-08
Abweichung in %	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%	9%

Abb. 44: Messergebnisse Diffusionsmessungen für Wasserstoff

Messung	23.03.2015	23.03.2015	23.03.2015	23.03.2015	24.03.2015	30.03.2015	09.04.2015
GDL	24 BC	#26	#25	#25	#25	28 BC	24 BA
A_{diff} in m^2	0,00009025	0,00009025	0,00010197	0,00010197	0,00010197	0,000099	0,0000846
L in m	0,00022	0,000215	0,00022	0,00022	0,00022	0,000235	0,000185
Gas	O ₂						
Fluss Q_{H_2} in m^3/s	400	600	600	500	500	500	500
Fluss Q_{N_2} in m^3/s	600	400	400	400	400	500	500
	U_{mittel}	U_{mittel}	U_{mittel}	U_{mittel}	U_{mittel}	U_{mittel}	U_{mittel}
109 (Ausgang O ₂) in V	5,152	5,150	5,150	5,148	5,147	5,132	5,136
202 (Eingang N ₂)	5,008	4,994	4,993	5,001	4,988	4,990	4,997
134 (Eingang O ₂)	5,125	5,125	5,126	5,124	5,126	5,125	5,123
114 (Ausgang O ₂ +N ₂)	5,019	5,011	5,012	5,013	5,002	4,995	4,988
C(O ₂ ,N ₂) in mol/m^3	2,82	2,02	2,17	2,20	1,22	0,61	0,03
D_{eff} in m^2/s	2,17E-06	9,85E-07	9,65E-07	9,79E-07	5,27E-07	3,55E-07	1,40E-08
σ_{Deff} gesamt	1,93E-07	9,93E-08	9,70E-08	9,10E-08	5,24E-08	3,84E-08	1,38E-09
σ_{Deff} Q	8,23E-08	5,73E-08	6,05E-08	5,68E-08	3,27E-08	2,03E-08	6,48E-10
σ_{Deff} A	1,74E-07	8,08E-08	7,55E-08	7,08E-08	4,08E-08	3,26E-08	1,22E-09
σ_{Deff} L	1,12E-08	5,33E-09	5,50E-09	5,16E-09	2,97E-09	2,16E-09	8,75E-11
σ_{Deff} cR0	0	0	0	0	0	0	0
σ_{Deff} cR*	9,63E-09	4,26E-09	4,19E-09	4,26E-09	2,22E-09	1,47E-09	5,70E-11
Abweichung in %	9%	10%	10%	9%	10%	11%	10%

Abb. 43: Messergebnisse Diffusionsmessungen für Sauerstoff

